

Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos

DETERMINAÇÃO DE EQUAÇÃO DE ESTADO PARA MONOCAMADAS DE LANGMUIR

Weber da Silva Robazzi

Dissertação apresentada à Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Joachim Mokross OK

São Carlos

2002

USP/IFSC/SBI



8-2-001468

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Robazzi, Weber da Silva

R629d Determinação de equação de estado para monocamadas
de Langmuir / Weber da Silva Robazzi. -- São Carlos, 2002.
110p.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São
Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química
de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2002.

Área: Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Joachim Mokross.

1. Langmuir. 2. Monocamadas. 3. Equação de estado.
4. Termodinâmica. I. Título.



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ciência e Engenharia de Materiais

Caixa Postal 369 - CEP 13560-970 - São Carlos-SP - Brasil

Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777

e-mail: wladerez@ifsc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE WEBER DA SILVA ROBAZZI, APRESENTADA À ÁREA INTERUNIDADES CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20-09-2002.

COMISSÃO JULGADORA:

Bernhard Joachim Mokross

Prof. Dr. Bernhard Joachim Mokross (Orientador e Presidente)

Maria Cristina dos Santos

Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos - UNICAMP

Guilherme Fontes Leal Ferreira

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira - IFSC-USP

À minha companheira Denise por todos os conselhos, pelo auxílio e apoio integral em todos os momentos para que este trabalho fosse concluído.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Bernhard Joachim Mokross pela sua excelente orientação, pela amizade e dedicação profissional durante a elaboração e execução deste trabalho.

Em especial agradeço à Denise Ortigosa Stolf por todo incentivo e compreensão, aos meus pais Sylvio e Abadia (*in memoriam*), à Creusa, Iara e Werner, que são as pessoas mais importantes para mim.

À Débora Tereza Balogh pela ajuda e paciência nas medidas experimentais, além das dicas importantes. Ao professor Roberto Mendonça Faria pelo auxílio na definição e resolução do problema e ao professor Osvaldo Novais de Oliveira Junior pelas informações necessárias.

Também agradeço ao Norberto Helil Pasqua pela amizade e sugestões informais oferecidas, à Érica e Wladerez por toda presteza e disponibilidade em todos os momentos.

Finalmente, agradeço à CAPES pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	v
LISTA DE TABELA.....	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO 1- INTERFACES.....	3
1.1- Definições.....	3
1.2- Adsorção.....	6
1.3- Atividade superficial.....	8
1.4- Formação de monocamadas.....	10
1.5- Pressão superficial.....	10
CAPÍTULO 2- MONOCAMADAS DE LANGMUIR.....	13
2.1- Histórico.....	13
2.2- Propriedades das monocamadas de Langmuir.....	14
2.3- Descrição das fases presentes.....	16
2.4- Monocamadas de polímeros.....	17
2.5- Caracterização das monocamadas de Langmuir.....	18
2.6- Aplicações.....	19
CAPÍTULO 3- EQUAÇÕES DE ESTADO.....	20
3.1- Definição de equação de estado.....	20
3.2- Forças intermoleculares.....	20
3.3- Funções de Energia Potencial Intermolecular.....	22
3.4- Equações de estado de sistemas físicos.....	25
3.4.1- Equações de estado de fluidos.....	25
3.4.2- Equações de estado de fluidos poliméricos.....	28
3.4.3- Equações de estado de sólidos.....	30
3.4.4- Equações de estado para monocamadas de Langmuir.....	31
CAPÍTULO 4- TEORIA DE SOLUÇÕES: MODELOS DE REDE.....	33
4.1- Justificativa.....	33
4.2- Teoria de rede de soluções.....	33

4.2.1- Soluções regulares.....	33
4.2.2- Aproximação Quase-Química.....	38
4.2.3- Teoria de Flory-Huggins de soluções poliméricas ^[27,29,30]	44
CAPÍTULO 5- EQUAÇÕES DE ESTADO PARA MONOCAMADAS DE LANGMUIR.....	51
5.1- Considerações sobre equações de estado para monocamadas.....	51
5.2- Equações de Estado para monocamadas de macromoléculas.....	52
5.2.1- Equação de Singer ^[31]	52
5.2.2- Equação de Frisch; Simha ^[39]	55
5.3- Equações de Estado para monocamadas de moléculas anfifílicas.....	57
5.3.1- Equações de Mafé et al. ^[41]	57
5.3.1.1- Modelo de rede.....	58
5.3.1.2- Modelo de gás bidimensional.....	62
5.3.2- Equação de Gaines ^[45]	66
5.3.3- Equação de Shin et al. ^[26,47]	67
5.3.4- Equação para substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas.....	77
CAPÍTULO 6- MATERIAIS UTILIZADOS E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	89
6.1- Materiais utilizados.....	89
6.2- Resultados para monocamadas de polímeros.....	91
6.3- Resultados para monocamadas de substâncias anfifílicas com uma cauda hidrofóbica.....	93
6.4- Resultados obtidos pelo modelo de Shin et al.....	96
6.5- Resultados para monocamadas de substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas.....	100
6.6- Resultados obtidos pelo modelo para substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas.....	103
CAPÍTULO 7- CONCLUSÕES.....	105
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
APÊNDICE A.....	A-1
APÊNDICE B.....	B-1
APÊNDICE C.....	C-1

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática das alterações nas forças interatômicas.....	4
Figura 2- Representação esquemática da energia superficial.....	5
Figura 3- Estrutura molecular básica de moléculas anfifílicas.....	8
Figura 4- Ilustração esquemática da orientação preferencial de moléculas.....	9
Figura 5- Ilustração da ação de contração da tensão superficial trabalhando.....	11
Figura 6- Diagrama esquemático da cuba de Langmuir.....	12
Figura 7- Isoterma pressão/área de ácido esteárico em uma subfase aquosa.....	15
Figura 8- Colapso de uma monocamada.....	16
Figura 9- Variação do formato das isotermas de pressão superficial/área.....	17
Figura 10- Isoterma típica de monocamadas de Langmuir de polímeros.....	17
Figura 11- Características gerais da função potencial intermolecular.....	21
Figura 12- Superposição de pares vizinhos em um quadrado de vizinhos.....	41
Figura 13- Configuração impossível que é computada no número total.....	41
Figura 14- Modelo de rede para representação de soluções poliméricas.....	45
Figura 15- Representação esquemática das moléculas na superfície.....	68
Figura 16- Representação esquemática da superfície conforme descrita.....	78
Figura 17- Fórmula estrutural do PMMA.....	90
Figura 18- Fórmula estrutural de uma molécula de Ácido.....	90
Figura 19- Fórmula estrutural de uma molécula de DPPC.....	90
Figura 20- Comparação da isoterma experimental do PMMA.....	91
Figura 21- Comparação da isoterma experimental do PMMA.....	92
Figura 22- Comparação da isoterma experimental do Ácido Araquídico.....	94
Figura 23- Comparação da isoterma experimental do Ácido Araquídico.....	94
Figura 24- Comparação da isoterma experimental do Ácido Araquídico.....	95
Figura 25- Comparação da isoterma experimental do Ácido Araquídico.....	97
Figura 26- Isotermas teóricas previstas pela Equação de Shin et al.....	98
Figura 27- Variação das frações de sítios ocupados com a área molecular média.....	99
Figura 28- Comparação da isoterma experimental do DPPC com.....	100
Figura 29- Comparação da isoterma experimental do DPPC com.....	101
Figura 30- Comparação da isoterma experimental do DPPC com.....	101

Figura 31- Isotermas teóricas obtidas através da equação para.....	104
Figura B1- Cadeia gaussiana com $g = 3$	B-3
Figura B2- Cadeia não gaussiana.....	B-4

LISTA DE TABELA

Tabela 1- Funções de potencial intermolecular comumente usadas.....	24
---	----

RESUMO

Neste trabalho foram estudadas equações de estado encontradas na literatura para a descrição das isotermas de pressão superficial versus área molecular média de monocamadas de Langmuir. As equações foram subdivididas em duas classes: equações para monocamadas de Langmuir de polímeros e macromoléculas, e equações para monocamadas de Langmuir de substâncias anfífilas. As equações foram aplicadas a monocamadas de PMMA (um polímero), Ácido Araquídico (um ácido graxo, que é uma substância anfífila que contém apenas uma cauda hidrofóbica) e DPPC (um fosfolípido, que é uma substância anfífila que contém duas caudas hidrofóbicas). Também foi estabelecida, baseado no modelo de Shin et al., uma equação de estado específica para substâncias anfífilas com duas caudas hidrofóbicas, o que não foi previamente observado na literatura. A maioria das equações forneceu uma boa concordância qualitativa com as isotermas experimentais, porém não foi possível uma concordância quantitativa na maioria dos casos. Os diferentes modelos e hipóteses empregados na derivação das equações permitiram uma melhor compreensão de algumas propriedades das monocamadas.

ABSTRACT

A brief summary concerning equations of state describing isotherms exhibited by Langmuir monolayers is presented. The equations may be classified in two categories: the first applies to monolayers formed by polymers or macromolecules and the second to monolayers formed by amphiphilic substances. They were applied to monolayers of PMMA (a polymer), Arachidic Acid (a fatty acid) and DPPC (a phospholipid). The agreement with experimental results is qualitatively acceptable, however, it was not possible a quantitatively good result. A model for amphiphilic substances whose hydrophobic moiety consists of two tails was not found in the literature. Such equation is developed following Shin et al. method and the agreement shows to be satisfactory. With this work a better understanding of some properties of monolayers is achieved.

INTRODUÇÃO

Este trabalho se justifica principalmente devido ao fato de que, embora exista uma grande quantidade de estudos e trabalhos sobre monocamadas de Langmuir, a maioria das obras se refere a aspectos específicos de determinadas medidas experimentais. Desse modo, há poucos trabalhos de caráter mais teórico que visem a desenvolver modelos físicos que expliquem o comportamento e as propriedades observadas dos filmes nas medidas experimentais. Portanto, esse trabalho visa dar uma contribuição para o preenchimento deste espaço fornecendo uma contribuição para que alguns aspectos das monocamadas de Langmuir sejam compreendidos.

Embora, o trabalho tenha esse objetivo teórico, é essencial que ele seja de alguma utilidade para visualização de algum aspecto prático da monocamada. Nesse contexto, é de grande importância o estudo de uma equação de estado que reproduza as isotermas experimentais de pressão superficial versus área molecular média, já que tais isotermas constituem a caracterização essencial das propriedades mecânicas da monocamada.

Nesta direção, aproveitando a experiência e interesse do grupo de polímeros do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), foram feitas as medidas experimentais com o objetivo de caracterizar através de equações de estado, monocamadas de polímeros e substâncias anfifílicas como os ácidos graxos e os fosfolípidios.

Estrutura da dissertação

A dissertação está estruturada em sete capítulos, de forma que estes sigam uma sequência razoavelmente lógica e ordenada de conteúdo.

Os dois primeiros capítulos fornecem uma introdução geral às monocamadas de Langmuir. O capítulo 1 contém uma breve descrição das propriedades especiais exibidas por uma superfície que permitem a formação de monocamadas de Langmuir e o capítulo 2 apresenta uma discussão geral sobre as monocamadas e suas propriedades.

O capítulo 3 introduz o conceito e a importância das equações de estado para a descrição de sistemas físicos. Além disso, ele inclui uma revisão bibliográfica sobre equações de estado que descrevem diferentes tipos de sistemas físicos, incluindo fluidos, fluidos poliméricos e sólidos.

No capítulo 4 se inicia a introdução de conceitos que serão relevantes para o processo de estudo de equações de estado para monocamadas de Langmuir. Aqui, encontram-se tópicos referentes à teoria de rede de soluções, onde se incluem modelos de física estatística que descrevem os aspectos qualitativos de misturas.

O capítulo 5 inclui a revisão bibliográfica sobre equações de estado para monocamadas de Langmuir encontradas na literatura. As equações foram subdivididas em equações para monocamadas de polímeros e equações para monocamadas de substâncias anfífilas. Como muitos modelos aproximam a superfície como uma rede bidimensional, os conceitos do capítulo 4 são aplicados no capítulo 5. Além do levantamento bibliográfico, encontra-se neste capítulo uma equação de estado para substâncias anfífilas com duas caudas hidrofóbicas que foi desenvolvida neste trabalho.

O capítulo 6 é dedicado à aplicação, incluindo aí a discussão dos resultados, das equações de estado estudadas no capítulo anterior para a descrição de isotermas experimentais de pressão superficial versus área molecular média de diferentes substâncias. As substâncias utilizadas foram: um polímero (PMMA); um ácido graxo, na intenção de estudar-se uma substância anfífila com uma cauda hidrofóbica (Ácido Araquídico); e um fosfolípido, na intenção de estudar-se uma substância anfífila com duas caudas hidrofóbicas (DPPC).

Finalmente, o capítulo 7 traz as conclusões do trabalho e inclui sugestões para trabalhos futuros que possam se originar dos estudos relacionados nessa dissertação.

CAPÍTULO 1- INTERFACES

1.1- Definições

Interface é uma região do espaço que separa duas fases distintas e identificáveis da matéria. Para que esta região seja estável, ela deve possuir uma energia livre interfacial de forma que deve ser feito trabalho para aumentar o contorno ou interface. Caso este não seja o caso, e não atuem outras forças externas, como por exemplo, a gravidade, para separar as fases através da densidade, então não é necessário que se forneça energia para aumentar a área interfacial, e forças aleatórias poderão distorcer ou enrolar para dentro a interface até que as fases tornem-se misturadas. Ou seja, se a interface não tem uma energia livre positiva, ela não pode existir como um contorno estável entre duas fases.

Tais regiões apresentam características únicas e especiais que as tornam muito importantes tanto do ponto de vista teórico quanto experimental^[1]. Essas características se originam do fato que átomos e moléculas nas interfaces, devido a sua vizinhança especial, possuem energias e reatividades significativamente diferentes daquelas das mesmas entidades localizadas no volume do material. Um átomo ou molécula localizado na fase corpórea, sofre o efeito de um campo de forças uniforme devido a sua interação com as unidades vizinhas. Se esta fase for clivada ao longo de um plano adjacente à unidade em questão e as duas novas fases forem separadas por uma distância H , conforme observado na Figura 1, as forças que atuam sobre a unidade não são mais uniformes. Ao invés disso, a mesma continuará a “sentir” a presença das unidades adjacentes em sua fase corpórea enquanto sentirá menor interação em relação àquelas unidades que foram removidas na outra seção.

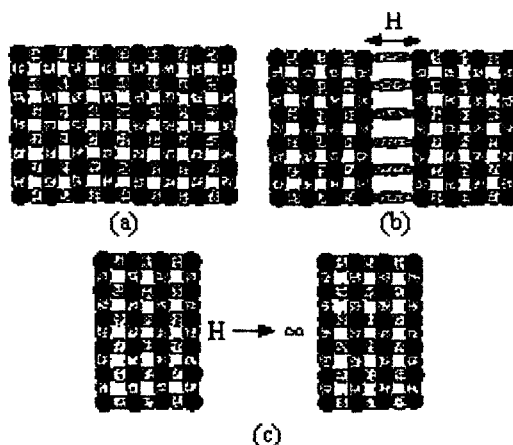


Figura 1- Representação esquemática das alterações nas forças interatômicas ou intermoleculares durante a formação de uma nova superfície: (a) posição de equilíbrio de unidades localizadas na fase corpórea; (b) a uma distância de separação H , unidades superficiais incipientes continuam a interagir, mas a interação é reduzida; (c) a uma distância de separação infinita as unidades superficiais interagem somente com unidades adjacentes vizinhas dando origem a uma energia superficial em excesso^[1].

Como a unidade na nova superfície está em uma localização diferente em relação aos seus vizinhos mais próximos, sua energia total, resultante da interação com sua nova vizinhança, deve mudar. Neste caso, como as interações na fase corpórea produzem uma diminuição líquida da energia livre das unidades, a remoção daquelas interações devido à formação de uma nova superfície resulta em um aumento na energia livre das unidades sobre ou próximas da superfície. Quando as duas novas superfícies são separadas até uma distância muito grande, a energia livre adicional do sistema torna-se constante e é denominada de energia livre em excesso da superfície. Levando-se em conta que a natureza sempre age de forma a atingir uma situação de energia livre total mínima, conclui-se da discussão anterior que a maioria dos sistemas serão termodinamicamente impulsionados a minimizar sua área superficial^[1].

No caso de uma interface líquida, o fenômeno pode ser pensado como se a superfície tivesse uma membrana sob tensão sendo esticada. Essa idéia deu origem ao conceito de uma tensão superficial atuando paralelamente à superfície ao longo da fase corpórea. O fenômeno representa mais precisamente um termo de energia, tal que a tensão superficial é mais corretamente uma energia superficial.

Imaginando-se as forças que atuam sobre as moléculas como sendo molas, a situação pode ser analisada como na Figura 2. Na fase corpórea, moléculas estão sendo puxadas e empurradas com igual intensidade por molas vibrantes a partir de todas direções. O resultado médio no tempo é alguma posição de equilíbrio para uma molécula específica. Na interface, o puxar das molas em direção à fase corpórea é mais forte, implicando na remoção de algumas moléculas da superfície para o volume. Desse modo, a densidade líquida de moléculas na superfície é diminuída. Há um maior espaçamento entre as moléculas superficiais e as molas são esticadas além de seu comprimento de equilíbrio o que cria uma tensão que puxa as moléculas ao longo da superfície para mantê-las juntas.

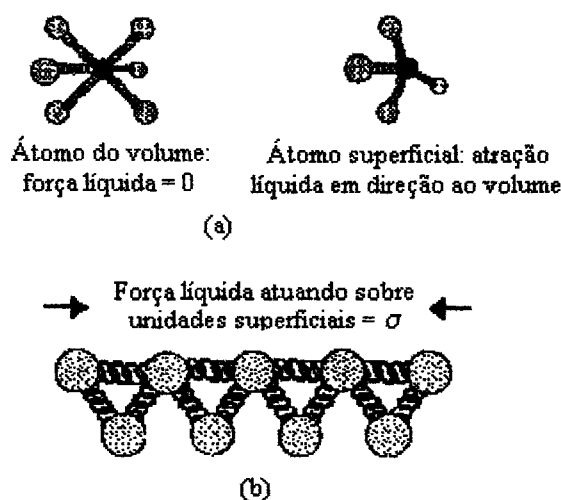


Figura 2- Representação esquemática da energia superficial: (a) para o átomo individual, localização na superfície resulta em uma força desbalanceada puxando em direção ao volume; (b) para a superfície em geral, a soma das atrações individuais para as unidades produz o efeito líquido da tensão ou energia superficial^[1].

No caso de superfícies sólidas, a aplicação do conceito anterior não é tão direta. Enquanto é certo que forças e tensões que agem sobre os átomos e moléculas situados próximos de uma superfície sólida diferem bastante em relação àqueles localizados no volume, em geral, estas tensões não serão isotrópicas, como é o caso para sistemas líquidos mais móveis. Portanto, a definição de uma tensão superficial para um sólido de forma análogo à de um líquido implica que a mesma depende da direção, pelo menos para um sólido cristalino, na superfície considerada, além da estrutura cristalina exata da superfície^[2].

1.2- Adsorção

O processo de adsorção é uma das principais formas pela qual interfaces com alta energia podem ser alteradas de modo a abaixar a energia global de um sistema^[2]. Ele pode ser definido como a apreensão de uma substância na superfície de outra. O fenômeno pode ocorrer em qualquer tipo de interface; entretanto, as características distintas de interfaces líquidas e sólidas tornam a análise do fenômeno diferente em cada situação.

Um dos princípios fundamentais da adsorção é expresso pela equação de adsorção de Gibbs. Tal equação pode ser obtida através de argumentos termodinâmicos simples^[1, 2, 3] conforme mostrado na sequência.

Para um sistema de duas fases com interfaces planas, as condições de equilíbrio implicam que a temperatura, pressão e potenciais químicos tenham um valor constante para o sistema. A combinação das duas primeiras leis da termodinâmica pode ser escrita como:

$$dU^{sis} = TdS^{sis} - PdV^{sis} + \sum \mu_i dn_i^{sis} + \sigma dA \quad (1)$$

A energia interna total do sistema pode ser calculada integrando-se a Equação 1.

$$U^{sis} = TS^{sis} - PV^{sis} + \sum \mu_i n_i^{sis} + \sigma A \quad (2)$$

Nestas equações σ é a tensão superficial entre as duas fases. O termo σA é análogo ao termo pV porque a superfície é um plano matemático com duas dimensões, sendo portanto uma área ao invés de um volume. Similarmente, o sinal desse termo é positivo e não negativo, já que σ é uma tensão (puxa) ao invés de pressão (empurra).

A diferencial total da Equação 2 para uma variação arbitrária no estado do sistema é:

$$dU^{sis} = TdS^{sis} + SdT^{sis} - PdV^{sis} - VdP^{sis} + \sum \mu_i dn_i^{sis} + \sum n_i^{sis} d\mu_i + \sigma dA + Ad\sigma \quad (3)$$

Uma comparação deste resultado com o da Equação 1 implica que:

$$SdT^{sis} - V^{sis} dP + \sum n_i^{sis} d\mu_i + Ad\sigma = 0 \quad (4)$$

Assumindo-se que a temperatura e a pressão permaneçam constantes a Equação 4 fica:

$$\sum n_i^{sis} d\mu_i + Ad\sigma = 0 \quad (5)$$

Reescrevendo-se a Equação 5:

$$-d\sigma = \sum n_i^{sis} d\mu_i / A \quad (6)$$

$$d\sigma = -\sum \Gamma_i d\mu_i, \quad (7)$$

com:

$$\Gamma_i = n_i^{sis} / A, \quad (8)$$

onde:

Γ_i = concentração de soluto em excesso na superfície.

$d\sigma$ = acréscimo diferencial de tensão superficial.

$d\mu_i$ = acréscimo diferencial de potencial químico.

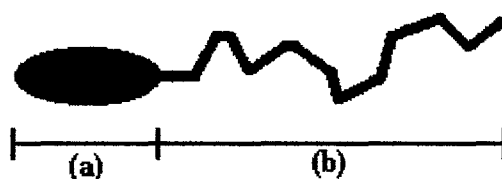
A Equação 7 é conhecida como Equação de Adsorção de Gibbs. A partir dela é possível empregar-se quantidades acessíveis experimentalmente tais como tensão superficial e potencial químico para calcular a concentração em excesso na superfície de soluto e usar esta informação para fazer outras observações indiretas sobre o sistema e seus componentes.

1.3- Atividade superficial

Existem na natureza alguns agentes químicos que apresentam uma propensão especial de se localizar (isto é, adsorver) em interfaces ou de formar agregados coloidais em solução a concentrações molares muito baixas. Tais materiais são denominados surfatantes ou agentes ativos em superfície^[2].

Essa classe de materiais apresenta uma estrutura química característica que consiste de: (i) componentes moleculares que sofrem pouca atração ou repulsão pelos solventes, normalmente denominados de grupos liofóbicos, e (ii) unidades químicas que sentem fortes atrações pelo solvente, chamadas de grupos liofílicos. No caso do solvente ser aquoso os termos anteriores são substituídos por hidrofóbico e hidrofílico, respectivamente.

Materiais que possuem grupos químicos que levam à atividade superficial são denominados de anfifílicos, indicando que eles têm alguma afinidade por duas fases imiscíveis. A Figura 3 representa esquematicamente uma molécula anfifílica.



(a) Extremidade liofílica

(b) Cauda liofóbica

Figura 3- Estrutura molecular básica de moléculas anfifílicas^[2].

Quando uma substância anfifílica é dissolvida em um solvente, a presença do grupo liofóbico gera uma distorção desfavorável da estrutura líquida, aumentando a energia livre global do sistema^[2]. Em uma solução aquosa com surfatante, por exemplo, essa distorção da estrutura da água pelo grupo hidrofóbico diminui a entropia global do sistema. Essa entropia é recuperada quando moléculas surfatantes são transportadas para uma superfície ou interface e as moléculas de água associadas são liberadas. Desse modo, o surfatante preferencialmente adsorverá em interfaces,

ou pode sofrer outro processo que abaixe a energia livre do sistema (por exemplo, formação de micelas). Como menos trabalho é necessário para conduzir moléculas surfatantes a uma interface (em relação às moléculas de solvente), a presença das mesmas diminui o trabalho necessário para que se aumente a área interfacial, o que gera uma diminuição na tensão superficial. Esse fenômeno, pode ser explicado através da Equação 7, já que dado que em qualquer situação de equilíbrio o potencial químico de uma substância aumenta com a concentração. Isso implica que um aumento de Γ com μ produzirá uma diminuição na tensão superficial.

A estrutura anfifílica das moléculas surfatantes não somente resulta na adsorção das mesmas e na conseqüente alteração das energias interfaciais correspondentes, mas também resulta na orientação das moléculas adsorvidas de forma que os grupos liofóbicos são dirigidos na direção oposta à fase corpórea do solvente, como pode ser visualizado na Figura 4.

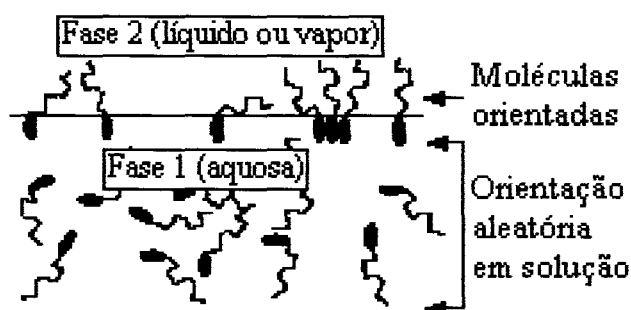


Figura 4- Ilustração esquemática da orientação preferencial de moléculas surfatantes em interfaces^[2].

As estruturas químicas que apresentam propriedades de solubilidade adequadas para atividade surfatante variam de acordo com a natureza do solvente a ser empregado e com as condições de uso^[2]. Em água, o grupo hidrofóbico pode ser, por exemplo, uma cadeia de hidrocarboneto, fluorocarbono ou siloxano de comprimento suficiente para produzir as características de solubilidade desejadas quando ligada a um grupo hidrofílico adequado. O grupo hidrofílico será iônico ou altamente polar, já que a água tem uma estrutura polar, tal que ele possa atuar de forma solubilizante. Caso o solvente seja não polar, como por exemplo, o hexano, os mesmos grupos funcionarão no sentido oposto.

Se a temperatura, a pressão ou o ambiente do solvente varia, como por exemplo, no caso de haver mudança do pH ou adição de eletrólitos, podem ocorrer mudanças significativas nas propriedades interfaciais e da solução. Em vista disso, podem ser necessárias modificações na estrutura química do surfatante a fim de se manter o grau desejado de atividade superficial. Não é possível afirmar que a ação de um dado surfatante está intimamente associada ao solvente específico que está sendo usado. Qualquer alteração no ambiente do solvente pode alterar significativamente a forma como essa ação ocorre. Portanto, para que haja atividade superficial em um dado sistema, a molécula surfatante deve possuir uma estrutura química que seja anfifílica no solvente desejado nas condições propostas de uso.

1.4- Formação de monocamadas

As moléculas surfatantes discutidas até aqui são solúveis na subfase líquida e formam monocamadas na interface devido ao fato de serem ativas na superfície. Tais substâncias encontram-se em equilíbrio com a subfase líquida suporte. Entretanto, há sistemas que não estão em equilíbrio termodinâmico verdadeiro com a subfase líquida. Os materiais que formam estas monocamadas são classificados como aproximadamente insolúveis e a camada é geralmente formada por espalhamento a partir de um solvente volátil. Estas monocamadas geralmente têm uma densidade superficial maior do que as dos materiais surfatantes, o que implica que elas têm uma ordem de longo alcance superior em relação às mesmas^[4].

1.5- Pressão superficial

A pressão superficial de uma monocamada, π , é definida como a diferença entre a tensão superficial do líquido suporte puro, σ_0 , e aquela do líquido com o filme adsorvido, σ .

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (9)$$

Essa pressão superficial, conforme pode ser visualizado na Figura 5, representa uma pressão expansiva exercida pela monocamada atuando contra a tensão superficial (contrativa) do substrato líquido puro. De forma análoga à curva pressão-volume (P-V) de um material tridimensional, é possível construir-se uma curva pressão-área (π -A) para uma monocamada.

Na prática, para obter-se essa curva, a abordagem clássica é usar a cuba de Langmuir, na qual a área é diminuída lentamente ocasionando um aumento da pressão. A Figura 6^[5] é uma representação esquemática da cuba de Langmuir. Nela observam-se duas placas, das quais, em geral, uma é móvel através de uma correia transportadora e a outra fixa, de modo a diminuir a área superficial. Unido à correia transportadora encontra-se um potenciômetro, o qual mede a posição da barreira. Para se converter a leitura do medidor em área por molécula é usada uma equação de calibração. Durante esse processo, a diferença na pressão superficial é continuamente monitorada através de um sensor denominado de placa de Wilhelmy. Esta consiste de uma tira de papel-filtro de aproximadamente 1 cm. de largura, a qual fica parcialmente imersa na subfase e está suspensa por um barbante de nylon ligado à eletrobalança. A balança mede a força necessária para a placa se manter estacionária contra a força exercida por qualquer alteração na tensão superficial^[6]. Vale a pena mencionar que a placa de Wilhelmy também é utilizada na determinação da tensão superficial de polímeros fundidos^[7]. As monocamadas produzidas através desse processo chamam-se monocamadas ou filmes de Langmuir.

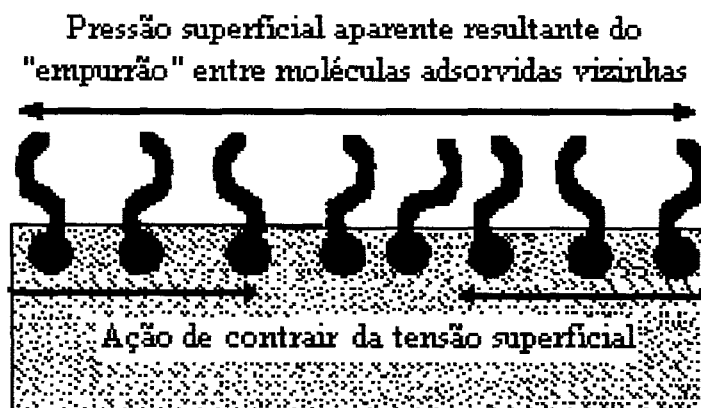


Figura 5- Ilustração da ação de contração da tensão superficial trabalhando contra o empurrão de moléculas adsorvidas adjacentes^[2].

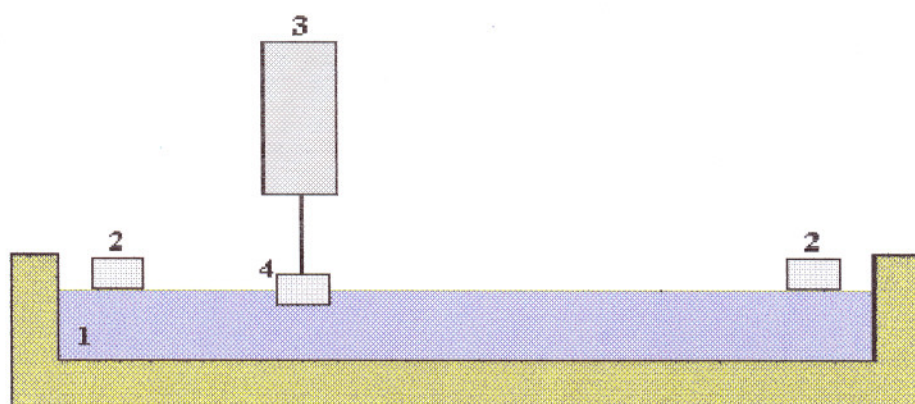


Figura 6- Diagrama esquemático da cuba de Langmuir. 1) Água; 2) Barreiras móveis; 3) Eletrobalança; 4) Placa de Wilhelmy^[5].

CAPÍTULO 2- MONOCAMADAS DE LANGMUIR

2.1- Histórico

O espalhamento de óleo sobre a água é conhecido desde a antiguidade. A primeira pessoa que publicou informações quantitativas sobre a maneira como esses filmes seriam formados foi Benjamin Franklin durante o século 18 que também especulou sobre a utilidade prática desse fenômeno para acalmar mares bravios^[8,9]. Durante o século seguinte, foram feitos outros esforços para utilizar o efeito em maior escala.

O estudo moderno de filmes moleculares espalhados foi iniciado com os experimentos de Agnes Pockels na Alemanha por volta de 1882. Ela introduziu a técnica da cuba e também o uso de solventes voláteis para auxiliar o espalhamento, e também publicou as primeiras curvas pressão superficial x área.

Durante os vinte e cinco anos seguintes, o estudo desses filmes espalhados foi apresentado a físicos na França e na Inglaterra. Lorde Rayleigh propôs em 1899 que eles eram monomoleculares, e Hardy, Devaux e Marcelin relataram várias observações sobre suas propriedades.

Em 1917 Irving Langmuir reuniu dados experimentais e teóricos, os quais forneceram evidências da natureza monomolecular dos filmes superficiais, além de demonstrar que as moléculas eram orientadas.

Finalmente, em 1919, Katharine Blodgett, descreveu que havia sido capaz de transportar monocamadas de ácidos graxos a partir de superfícies de água para substratos sólidos. As estruturas assim formadas são conhecidas atualmente como filmes de Langmuir-Blodgett. Em 1934, ela anunciou a descoberta que a transferência sequencial de monocamadas poderia ser concluída para formar filmes multicamadas.

2.2- Propriedades das monocamadas de Langmuir

Os sistemas mais simples que formam monocamadas são os álcoois, os ácidos graxos e os fosfolipídios^[10]. Estas substâncias são similares na medida que suas caudas hidrofóbicas consistem de hidrocarbonetos de cadeia longa; há duas cadeias por fosfolipídio e uma por ácido ou álcool. Embora seja possível supor que várias substâncias possam ser utilizadas como o substrato líquido, a superfície da água apresenta uma combinação única de propriedades que a tornam, de longe, a subfase mais favorável para a formação de filmes de Langmuir^[11]. Dentre essas propriedades destacam-se a sua alta tensão superficial à temperatura ambiente (aproximadamente 73 dyn/cm) e a facilidade com que outros líquidos espalham na mesma^[12]. No caso da tensão superficial, este valor é muito alto em relação à maioria dos outros líquidos.

O indicador mais simples das propriedades da monocamada de um dado material é, conforme já foi mencionado, um gráfico da pressão superficial em função da área da superfície de água disponível para cada molécula. Porém, esta técnica é de natureza primordialmente termodinâmica e não fornece informações diretas sobre a estrutura microscópica da monocamada^[10]. Este procedimento é realizado à temperatura constante e, portanto, o gráfico é conhecido como isoterma pressão superficial/área. É possível medir-se valores de pressão e área no equilíbrio, mas é mais comum registrar-se uma isoterma de pseudoequilíbrio comprimindo-se o filme a uma taxa constante enquanto a pressão é monitorada continuamente^[11]. Uma isoterma experimental típica para um ácido graxo, no caso o ácido esteárico, está representada na Figura 7.

Examinando-se a isoterma, notam-se algumas regiões distintas. Conforme a área superficial é reduzida de seu valor inicial alto, há uma investida gradual da pressão superficial até que uma região aproximadamente horizontal é alcançada, conforme observado na inserção da Figura 7. Nesta região, as cadeias hidrofóbicas, as quais estavam distribuídas originalmente próximas da superfície, começam a se erguer. A pressão superficial em que isto ocorre é muito baixa (<1 dyn/cm) devido à fraca interação entre a água e as caudas hidrofóbicas; portanto esta porção da isoterma freqüentemente não é resolvida pelo equipamento.

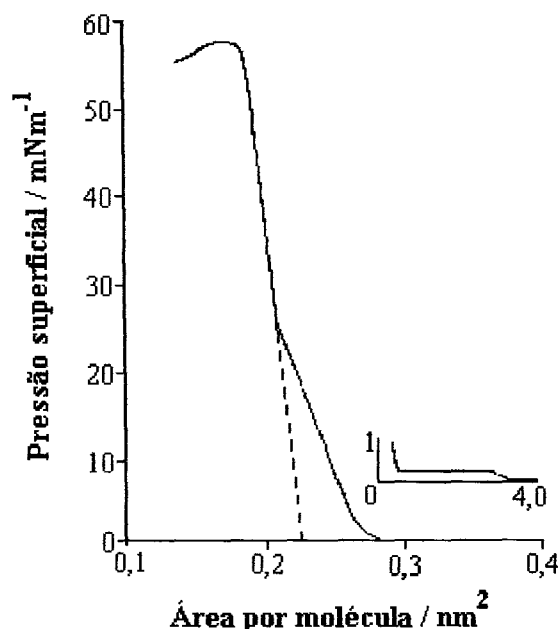


Figura 7- Isoterma pressão/área de ácido esteárico em uma subfase aquosa^[11].

Na sequência do experimento observa-se uma segunda transição abrupta para uma região linear com tangente mais íngreme, onde a compressibilidade é aproximadamente constante. Quando se atinge uma área superficial de cerca de $0,20 \text{ nm}^2$ por molécula há novamente uma transição de fase repentina. Esta ocorre devido a outra mudança de fase e representa uma transição para um arranjo ordenado semelhante a sólido do conjunto bidimensional de moléculas. A compressibilidade nesta região também é constante, mas é menor por um fator de aproximadamente 10 em relação à região anterior. Se esta segunda porção linear da isoterma for extrapolada para pressão superficial zero, o valor da área por molécula de ácido esteárico ordenado é aquele que seria esperado para um estado hipotético de uma camada compactada não comprimida. Este valor, no caso $0,22 \text{ nm}^2$ por molécula, é próximo àquele ocupado por moléculas de ácido esteárico em cristais simples, o que confirma a interpretação de um filme compacto como um sólido bidimensional.

Para valores menores da área superficial, ocorre o fenômeno do colapso, e a compressibilidade se aproxima de infinito. O início do colapso depende fortemente da história do filme e da taxa pela qual o mesmo está sendo comprimido. Neste fenômeno, acredita-se que camadas moleculares erguem-se umas sobre as outras gerando multicamadas desordenadas. Uma representação esquemática dessa situação encontra-se na Figura 8.

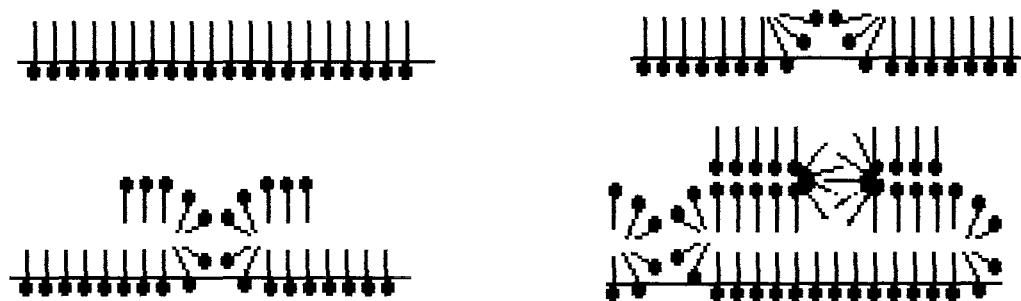


Figura 8- Colapso de uma monocamada^[11].

2.3- Descrição das fases presentes

A interpretação do que representa cada diferente região da isoterma da Figura 7 foi uma questão que suscitou polêmica durante vários anos. Atualmente, é aceito que para valores grandes da área superficial disponível para cada molécula, a monocamada se assemelha a um gás bidimensional. A região que surge após a primeira transição, costuma ser denominada de líquida-expandida^[12] já que a área por molécula da fase líquida é um tanto grande em relação ao análogo tridimensional. Seguindo-se um raciocínio análogo, denomina-se a fase seguinte de líquida-condensada. Finalmente, a região de baixa compressibilidade, como já mencionado é denominada de sólida.

A classificação anterior é, na realidade, um pouco simplista, já que o formato da isoterma depende fortemente da temperatura^[13] e podem ser observadas transições de fase diferentes conforme varia a temperatura, como pode ser observado na Figura 9. Nela observa-se que a região da transição da fase líquida-expandida para a líquida-condensada não é observada a baixas temperaturas. Uma progressão regular é observada nas isotermas de séries homólogas de moléculas anfifílicas, como por exemplo, os ácidos graxos. Conforme o comprimento da cadeia é aumentado, observa-se nas isotermas um fenômeno análogo ao aumento de temperatura. No caso dos ácidos graxos, há um deslocamento equivalente a 8-10 K por grupo metileno na cadeia hidrofóbica. Logo, à temperatura ambiente, alguns ácidos graxos, dependendo do comprimento da cadeia, não exibem a transição líquida-expandida para líquida-condensada.

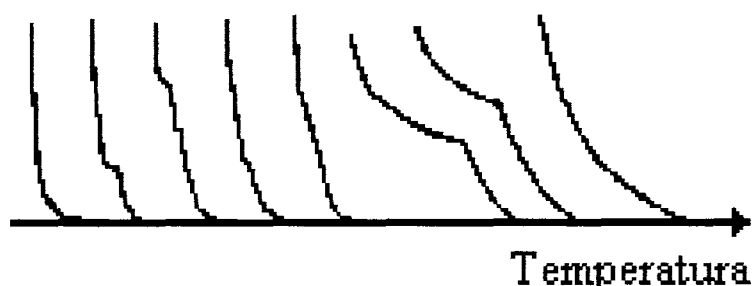


Figura 9- Variação do formato das isotermas de pressão superficial/área por molécula com o aumento da temperatura^[13].

2.4- Monocamadas de polímeros

Os polímeros também podem formar monocamadas de Langmuir. Quando uma solução polimérica em um solvente imiscível com relação à água é colocada numa superfície aquosa, a solução se espalha rapidamente para cobrir a superfície^[11]. Caso haja grupos hidrofílicos suficientes para permitir o espalhamento, porém insuficientes para gerar solubilidade, então podem ser obtidas monocamadas estáveis. Eles apresentam um comportamento geral parecido com o dos materiais discutidos anteriormente. Porém, eles não exibem transições de fase tão nítidas como as que ocorrem para as substâncias anfílicas, conforme pode ser visualizado na Figura 10. A ausência de platôs ou de mudanças de inclinação bruscas nessa isoterma, torna a descrição das diferentes fases um tanto mais complexa para os filmes de polímeros.

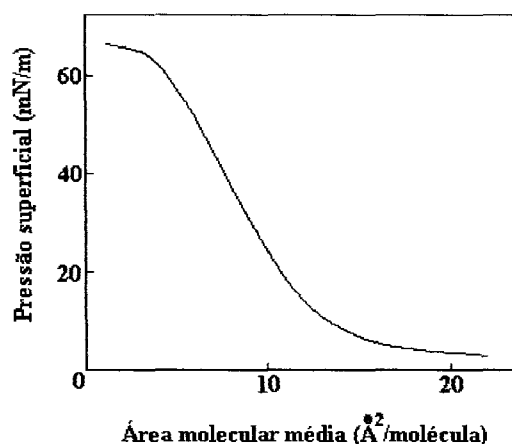


Figura 10- Isoterma típica de monocamadas de Langmuir de polímeros.

2.5- Caracterização das monocamadas de Langmuir

Diversas novas técnicas experimentais têm sido utilizadas nos anos recentes na tentativa de se caracterizar monocamadas surfatantes adsorvidas na interface ar/água. Uma das técnicas que mais tem sido usada é a reflexão especular de nêutrons^[4]. Estudos de reflexão sistemáticos têm sido feitos para que algumas características da estrutura surfatante nesta interface sejam reveladas.

Outras técnicas recentes também prometem fornecer informações estruturais úteis, geralmente complementares às obtidas através da reflexão de nêutrons. Um dos principais desenvolvimentos na aplicação dos métodos de espalhamento por incidência rasante tem sido o uso de difração de raios-X para determinar-se informações precisas sobre a estrutura dentro e fora do plano da superfície. Porém, sistemas adequados para este tipo de estudo devem possuir ordem de longo alcance como as monocamadas insolúveis. Algumas técnicas encontram-se descritas a seguir^[11].

- Técnicas de Interferência: A espessura do filme é determinada a partir de franjas de interferência produzidas por reflexão de luz monocromática a partir do filme.
- Elipsometria: Esta técnica se baseia no fato que luz linearmente polarizada torna-se elipticamente polarizada após reflexão em uma superfície metálica. A presença de um filme superficial altera a razão, ψ , dos vetores campo elétrico vibrando no plano de incidência e perpendicular ao mesmo, além da diferença de fase entre eles Δ . A teoria correlaciona os parâmetros ψ e Δ com a espessura ótica da monocamada e as constantes óticas do metal. As medidas que usam essa técnica são, portanto, feitas com o filme de Langmuir-Blodgett depositado sobre um substrato metálico.
- Difração de Raios-X: É geralmente utilizada em filmes de multicamadas, embora também seja possível usá-la para monocamadas. Dados de difração em raios-X podem também ser usados para a obtenção de perfis de densidade eletrônica através dos filmes de multicamadas (ou seja, normal ao plano do substrato).

Além destas, mencionam-se: difração de elétrons, birrefringência ótica, espectroscopia Raman, infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica. Tais técnicas podem fornecer informações sobre a orientação média dos grupos químicos no filme.

2.6- Aplicações

De um ponto de vista mais prático, o interesse está nos filmes de Langmuir-Blodgett, principalmente no que diz respeito a filmes de materiais orgânicos. Os filmes de Langmuir-Blodgett (LB), são obtidos após a monocamada ter sido transferida para um substrato sólido. Eles são interessantes principalmente por suas possíveis aplicações como sensores ou instrumentos eletrônicos e óticos e para modificações superficiais^[14]. Também têm sido relatadas possíveis aplicações de filmes de Langmuir-Blodgett na área biomédica^[15]. Outras aplicações, as quais dependem da perfeição da deposição da monocamada no substrato, incluem revestimentos protetores, lubrificantes ultrafinos, camadas para orientação em displays de cristal líquido e equipamentos fotoeletroquímicos^[16].

CAPÍTULO 3 EQUAÇÕES DE ESTADO

3.1- Definição de equação de estado

É muito importante para o cientista no seu trabalho diário o conhecimento e a previsão do estado físico das substâncias de seu interesse. Este estado é definido através de suas propriedades físicas. Embora existam muitas propriedades diferentes que podem ser descritas, observa-se experimentalmente^[17] que nem todas são independentes entre si. Desse modo, basta o conhecimento dos valores de algumas delas para que as outras propriedades sejam determinadas.

Uma equação de estado é uma relação matemática que descreve as propriedades (mecânicas, elétricas, etc) de um sistema físico com o objetivo de otimizá-las e prever o comportamento do mesmo quando sujeito a diferentes condições experimentais. Esse tipo de equação pode ser obtido através de argumentos físicos teóricos ou experimentalmente. Porém, deve-se notar que qualquer sistema físico real é muito complexo, de forma que todas as equações existentes não conseguem descrever quantitativamente nenhum sistema de forma completa. Isso implica que as equações em geral descrevem os sistemas em apenas algumas circunstâncias específicas as quais devem ser bem definidas.

3.2- Forças intermoleculares

Em geral, forças intermoleculares são causadas por interações eletrostáticas e eletrodinâmicas. É certo que íons carregados separados por uma distância fixa dão origem a forças eletrostáticas. Já o fato de que nuvens eletrônicas de moléculas

neutras induzem dinamicamente dipolos originando as forças de dispersão de London é menos evidente. Frequentemente, estes efeitos são capturados macroscopicamente através de parâmetros empíricos, como, por exemplo, os termos a e b na Equação de van der Waals ou eles são tratados a um nível molecular através de uma função de energia potencial intermolecular empírica. Na maioria das situações, uma força intermolecular F_{ij} está relacionada à energia potencial através da Equação 10.

$$F_{ij} = -\nabla \Phi_{ij}(r_i, r_j, \alpha_i, \alpha_j, \gamma_i, \gamma_j, \dots) \quad (10)$$

onde:

r_i, r_j = vetores de posição.

$\alpha_i, \alpha_j, \gamma_i, \gamma_j$ = orientações.

A Figura 11 apresenta as características gerais da dependência com a distância da energia potencial intermolecular para um par de moléculas neutras. Nota-se que há uma região de repulsão forte $\Phi_{ij}(r) \gg 0$ quando $r < \sigma$ e uma região de atração para $\sigma < r < 3r_0$ que diminui de forma assintótica para $\Phi_{ij}(r) = 0$ quando r for grande.

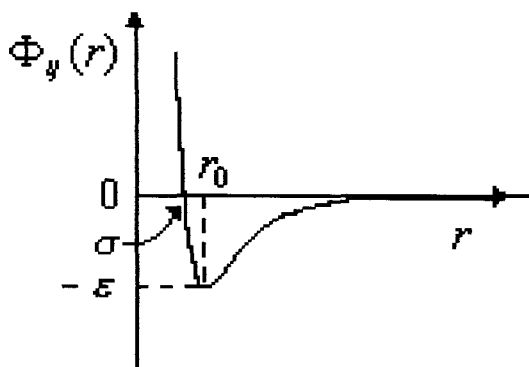


Figura 11- Características gerais da função potencial intermolecular^[18].

A função energia potencial $\Phi_{ij}(r)$, contém contribuições de três tipos principais de forças intermoleculares^[18]:

- Curto alcance ($r \leq \sigma$): Energias de “valência ou químicas” resultantes de interações repulsivas entre nuvens eletrônicas sobrepostas.
- Alcance intermediário ($\sigma < r \leq r_0$): Interações de “valência residual” (pontes de Hidrogênio, complexos de transferência de carga e forças características de moléculas associadas).
- Longo alcance ($r \geq r_0$): Há quatro efeitos principais-
 - (1) Energias de dispersão ou flutuação (forças de London): Forças atrativas de origens quânticas causadas por flutuações rápidas nas distribuições de cargas eletrônicas ao redor dos átomos.
 - (2) Energias de indução ou polarização: Resultantes da polarizabilidade ou a tendência de distorção de uma distribuição de cargas elétricas em um campo elétrico de uma molécula com os momentos múltiplos (dipolo, quadrupolo,...) de outra molécula.
 - (3) Energias eletrostáticas diretas: Originadas por forças eletrostáticas associadas com momentos de dipolo, de quadrupolo e os momentos elétricos superiores que caracterizam as distribuições de carga dentro de cada molécula.
 - (4) Energias Coulombicas: São associadas com íons permanentemente carregados.

3.3- Funções de Energia Potencial Intermolecular

Há muitas escolhas possíveis para as funções de energia potencial intermolecular. A primeira vez em que foram incluídos simultaneamente um termo repulsivo e um termo atrativo, foi em 1903, quando Mie propôs um potencial com a forma^[19] descrita a seguir:

$$\Phi(r) = -\frac{A}{r^n} + \frac{B}{r^m} \quad (11)$$

onde:

A, B : constantes.

m, n : parâmetros de potencial de Mie.

Algumas funções de energia potencial bem conhecidas estão indicadas na Tabela 1. Embora as diferentes funções sejam um tanto simples, elas resistiram durante os anos e são muito usadas. Em muitos aspectos estas formas simples parecem capturar interações físicas importantes fornecendo valores razoavelmente precisos de propriedades específicas. Porém, deve-se tomar cuidado em não se dar muita relevância física aos valores dos parâmetros ε , σ e R , pois eles são geralmente ajustados aos dados experimentais reais. Dentre essas funções, a mais conhecida é a de Lennard-Jones ou potencial 6-12, a qual é um caso particular do potencial de Mie. Ela é amplamente usada devido à sua simplicidade e ao termo atrativo com a sexta potência invertida.

O procedimento adotado para se obter equações de estado para fluidos a partir das funções de energia potencial intermolecular encontra-se em diversos livros de termodinâmica estatística^[18,20]. Ele envolve o cálculo da integral configuracional, a qual depende de $\phi(r)$ através da integral realizada no espaço 3-N dimensional, conforme está mostrado na Equação 12. Os cálculos necessários para a obtenção de tais fórmulas encontram-se no Apêndice A.

$$Z^* = \int \dots \int \exp\left[-\frac{\phi(r^N)}{kT}\right] dr^N \quad (12)$$

onde:

Z^* : integral configuracional.

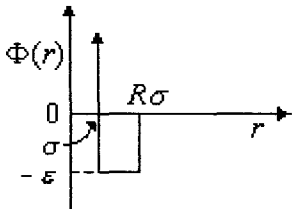
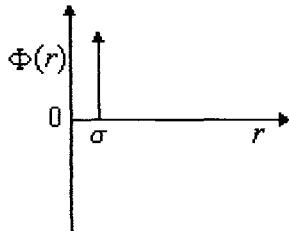
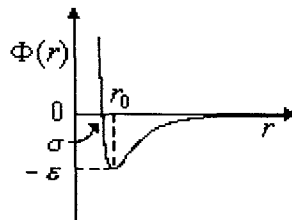
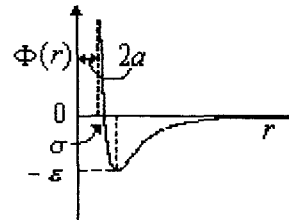
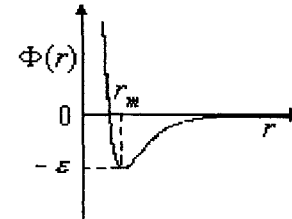
k : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

$\phi(r^N)$: função de energia potencial intermolecular.

r : vetor posição.

Tabela 1- Funções de potencial intermolecular comumente usadas^[18].

Poço quadrado (3 parâmetros) (ε, σ, R)  $\Phi(r) \rightarrow \infty \quad r \leq \sigma$ $\Phi(r) = -\varepsilon \quad \sigma < r \leq R\sigma$ $\Phi(r) = 0 \quad r > R\sigma$	Esfera rígida (1 parâmetro) (σ)  $\Phi(r) \rightarrow \infty \quad r \leq \sigma$ $\Phi(r) = 0 \quad r > \sigma$
Lennard-Jones 6-12 (2 parâmetros) (ε, σ)  $\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$	Kihara (3 parâmetros) (ε, σ, a)  $\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma - 2a}{r - 2a} \right)^6 \right]$
Exp-6 (3 parâmetros) (ε, r_m, γ)  $\Phi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - 6/\gamma}$ $\left[\frac{6}{\gamma} \exp \left(\gamma \left(1 - \frac{r}{r_m} \right) \right) - \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right]$	Stockmayer (L-J 6-12 & dipolo-dipolo) (2 parâmetros ou mais) $\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] +$ $+ \frac{\mu^2}{r^3} f_\theta(\theta_1, \theta_2, \theta_3)$ θ_i = orientação do ângulo $i = 1, 2, 3$

A equação de estado pode ser obtida a partir da relação:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z^*}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (13)$$

onde:

p : pressão.

Z^* : integral configuracional.

k : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

V : volume.

3.4- Equações de estado de sistemas físicos

3.4.1- Equações de estado de fluidos

Os sistemas físicos mais simples encontrados na natureza são os fluidos. As moléculas dos fluidos estão relativamente afastadas entre si de forma que interagem pouco e, assim sendo, o movimento das mesmas é mais fácil de ser descrito. Na literatura são encontradas diversas equações de estado de fluidos^[17,18,21,22]. Em consequência da impossibilidade de uma única equação descrever as diferentes substâncias, o procedimento geralmente adotado é variar-se os parâmetros ajustáveis que estão contidos na mesma para cada substância de forma que a equação ajuste bem os dados experimentais obtidos para a mesma.

O procedimento adotado quando se deseja comparar as propriedades de diferentes substâncias é expresso pelo princípio dos estados correspondentes, segundo o qual, os valores das propriedades termodinâmicas de diferentes fluidos podem ser comparados quando as propriedades são expressas em relação a seus valores no ponto crítico^[18]. Esse ponto é definido como sendo aquele para o qual as fases gasosa e líquida coexistem e não há distinção entre elas através de uma superfície visível. No caso do princípio dos estados correspondentes estar sendo utilizado diz-se que a equação se encontra em sua forma reduzida. Algumas equações de estado para fluidos comuns na literatura encontram-se logo abaixo.

- Equação dos gases ideais

$$p = RT/V \quad (14)$$

- Equação de van der Waals

$$p = RT/(V - b) - a/V^2 \quad (15a)$$

Forma reduzida:

$$p_r = 8T_r/(3V_r - 1) - 3/V_r^2 \quad (15b)$$

- Equação de Berthelot

$$p = RT/(V - b) - a/TV^2 \quad (16a)$$

Forma reduzida:

$$p_r = 8T_r/(3V_r - 1) - 3/(T_r V_r^2) \quad (16b)$$

- Equação de Dieterici

$$p = RT e^{-a/VRT} / (V - b) \quad (17a)$$

Forma reduzida:

$$p_r = (e^2 T_r e^{-2/(T_r V_r)}) / (2V_r - 1) \quad (17b)$$

- Equação de Peng-Robinson

$$p = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a}{[V(V-b)+b(V-b)]} \quad (18a)$$

Forma reduzida:

$$p_r = \frac{1}{\gamma} \left[\frac{2\beta T_r}{\alpha V_r - 1} - \frac{1}{\alpha^2 V_r^2 + 2\alpha V_r - 1} \right] \quad (18b)$$

onde:

V : volume molar.

T : temperatura.

p : pressão.

V_r : volume molar reduzido.

T_r : temperatura reduzida.

p_r : pressão reduzida.

R : constante dos gases (8,31451 J/mol K).

α , b : parâmetros ajustáveis.

α : constante numérica ($\approx 3,95137$).

β : constante numérica ($\approx 0,08507$).

γ : constante numérica ($\approx 0,01324$).

Essas equações fornecem previsões apenas parcialmente satisfatórias para fluidos reais, especialmente na região densa ($\rho_r > 0.35$). Exemplos bem conhecidos de limitações de algumas dessas equações incluem, por exemplo, a equação dos gases ideais, a qual, é adequada somente para fluidos com baixas densidades. Já a Equação de van der Waals é capaz de prever a transição líquido-vapor para componentes puros e se reduz à dos gases ideais a baixas densidades. Porém, suas previsões pioram consideravelmente conforme a densidade do fluido aumenta, conforme é o caso para líquidos^[18]. Observa-se que ela é superior em relação às demais (com exceção da Equação de Peng-Robinson) na previsão de fatores de

compressibilidade ($Z = pV/RT$)^[22], mas seu sucesso varia muito de acordo com a variação de p e T .

A Equação de Peng-Robinson é uma versão modificada da Equação de van der Waals, e fornece previsões melhores em relação a esta em uma grande faixa de densidades^[18]. Ela também é usada para calcular funções termodinâmicas para substâncias puras e para tratar misturas e equilíbrio de fases. A Equação de Berthelot e a de Dieterici embora reproduzam resultados experimentais qualitativos, não são apropriadas para cálculos quantitativos.

3.4.2- Equações de estado de fluidos poliméricos

Polímeros líquidos e fundidos são mais complexos do que fluidos simples, já que o dobramento da cadeia intramolecular pode influenciar as propriedades. Apesar da presença dessas complexidades, há diversas equações de estado^[18,23] que correlacionam o comportamento dos polímeros razoavelmente bem. Em todos os casos, até mesmo para modelos que resultam de um tratamento mecânico-estatístico rigoroso, são necessários dados experimentais para ajustar os parâmetros.

Os modelos em uso mais importantes encontram-se situados em duas categorias: puramente empíricos e semiempíricos. Algumas equações escritas na forma reduzida são:

- Equação de Simha-Somcynsky

$$\ln(V_r) = T_r^{1.5} \quad (\text{em } p=0) \quad (19)$$

- Equação de Hartmann-Haque

$$(p_r V_r)^5 = T_r^{1.5} - \ln(V_r) \quad (20)$$

- Equação de Sanchez-Lacombe

$$V_r^{-2} + P_r + T_r [\ln(1 - V_r^{-1}) + (1 - \frac{1}{\nu}) / V_r] = 0 \quad (21)$$

com:

$$V_r = \frac{V}{V^*} \quad (22)$$

$$T_r = \frac{T}{T^*} \quad (23)$$

$$p_r = \frac{p}{p^*} \quad (24)$$

onde:

V_r : volume reduzido.

T_r : temperatura reduzida.

p_r : pressão reduzida.

V : volume.

T : temperatura.

p : pressão.

V^*, T^*, p^* : parâmetros de escala.

ν : número de unidades monoméricas.

Embora as variáveis dessas equações estejam na sua forma reduzida, elas não são fundamentais como aquelas geralmente obtidas a partir do princípio dos estados correspondentes. Nessa situação, os parâmetros de escala V^* , T^* e p^* não são iguais a V_c , T_c e p_c , e para obtê-los deve ser feito um procedimento de regressão com os dados reais de V , T e p nas regiões de interesse para o usuário.

Dentre essas equações, a que obtém maior sucesso na descrição de resultados experimentais é a de Sanchez-Lacombe, a qual tem sido aplicada de forma satisfatória para misturas polímero-solvente e polímero-polímero^[23] Ela apresenta uma performance global razoável ao descrever simultaneamente o comportamento de líquidos poliméricos a altas e baixas pressões.

3.4.3- Equações de estado de sólidos

Diferentemente dos gases que a baixas densidades são todos termodinamicamente similares, os sólidos apresentam uma grande variedade. Há sólidos moleculares e covalentes, cristais iônicos e metais. Além disso, os sólidos não precisam ser isotrópicos. Por esta razão, equações de estado para a fase sólida não são encontradas com muita frequência^[24].

As equações de estado na fase sólida podem ser derivadas a partir do potencial intermolecular de Mie, o qual fornece relações para regimes clássicos de altas temperaturas. No regime quântico de baixas temperaturas (temperaturas inferiores à de Debye), o procedimento é adotar-se as relações de Gruneisen^[25]. As equações gerais usadas para o assim chamado “Sólido de Mie”, cujas justificativas podem ser encontradas em^[24] são:

$$p = \frac{\Gamma C_v T}{V} + \frac{3c^2}{(n-m)V_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{(n/3)+1} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{(m/3)+1} \right] \quad (25a)$$

e

$$E = C_v T + \frac{9c^2}{(n-m)} \left[\frac{1}{n} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{n/3} - \frac{1}{m} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{m/3} - \frac{1}{n} + \frac{1}{m} \right] \quad (25b)$$

onde:

Γ : parâmetro de Gruneisen.

p : pressão.

T : temperatura.

V : volume.

C_V : capacidade de calor molar a volume constante.

c : velocidade do som no material.

n : parâmetro do potencial de Mie.

m : parâmetro do potencial de Mie.

V_o : volume molar.

E : energia interna molar.

Este conjunto de equações descreve o sólido de Mie-Gruneisen. Elas expressam a idéia que a pressão de um dado material a uma densidade particular é uma função linear da taxa pela qual as moléculas do material fornecem momento ao lado de uma superfície no qual a pressão é medida. Esta taxa de troca de momento é o produto da velocidade térmica molecular e a transferência de momento médio por molécula. Entretanto, em geral, as equações representam mais uma aproximação útil do que cálculos quantitativos precisos.

3.4.4- Equações de estado para monocamadas de Langmuir

Há muitas teorias de equações de estado para uma monocamada localizada sobre um líquido suporte^[26]. Como é comum na análise de sistemas complicados, estas teorias diferem com respeito ao detalhamento com o qual as configurações e interações moleculares são representadas, e também com relação às aproximações matemáticas empregadas. As tentativas mais grosseiras de estimar-se a influência das interações têm envolvido a definição de uma área excluída efetiva e uma interação efetiva uniforme como em uma Equação de Estado de van der Waals bidimensional.

Já em um nível mais sofisticado, há uma variedade de modelos de gás de rede bidimensionais que levam em conta os graus de liberdade que as unidades das cadeias possuem na rede.

O número de modelos encontrados para moléculas anfifílicas é superior em relação aos encontrados para as macromoléculas, já que para estes últimos, além da maior complexidade do sistema físico, um estudo detalhado começou mais recentemente devido à perspectiva de novas aplicações.

Uma descrição detalhada das equações encontradas na literatura para monocamadas de Langmuir, bem como da equação derivada neste trabalho encontra-se no Capítulo 5.

CAPÍTULO 4- TEORIA DE SOLUÇÕES: MODELOS DE REDE

4.1- Justificativa

Conforme já foi previamente mencionado, as moléculas que formam monocamadas de Langmuir, sejam elas moléculas anfifílicas ou não, são constituídas de segmentos, os quais podem variar desde 14-20 como no caso dos ácidos graxos ou assumir valores muito grandes, como é o caso dos polímeros (pode assumir valores da ordem de 10^5 segmentos).

A derivação teórica de uma equação de estado para monocamadas de tais substâncias, necessariamente envolve o conhecimento de como se comporta a mistura que se forma na superfície entre as moléculas que formam a monocamada e o líquido suporte. Para esse fim, utilizam-se teorias de soluções, as quais geralmente englobam conceitos de física estatística relacionados a modelos de rede de soluções. Portanto, é necessário que se tenha uma boa base teórica sobre esses tópicos antes que se entre em detalhes sobre as equações particulares encontradas na literatura.

4.2- Teorias de rede de soluções

4.2.1- Soluções regulares

Muitos dos padrões de equilíbrio de fase de soluções podem ser entendidos com o auxílio da teoria das soluções regulares^[27]. Em sua forma mais simples, a teoria é baseada na hipótese que moléculas das substâncias 1 e 2 ocupam sítios de

rede que têm volumes idênticos V_0 . Assume-se que a rede é regular (periódica) e seu número de coordenação é z . O número total de sítios iguala-se ao número total $N (= N_1 + N_2)$ de moléculas na solução. O volume do sistema é $V = NV_0$ e não pode ser variado de forma independente do número total de moléculas. Dessa forma, não há uma equação de estado para a pressão de uma solução regular, e a aproximação é válida somente para fases condensadas a pressões relativamente baixas, ou seja, tal que $PV \ll NkT$. Neste caso, as energias livres de Gibbs e de Helmholtz são aproximadamente iguais.

De acordo com a teoria, há somente interações entre os pares de vizinhos mais próximos. A energia de interação de pares entre as moléculas vizinhas i e j é w_{ij} . Em um sistema binário há interações w_{11} , w_{22} e w_{12} . Para uma solução regular usa-se a aproximação de Bragg-Williams. Esta aproximação provavelmente é a mais simples que retém os aspectos qualitativos corretos, sendo equivalente à aproximação de van der Waals para gases imperfeitos e líquidos. Nesta aproximação a interação média entre os vizinhos mais próximos é tratada assumindo-se que as moléculas estão aleatoriamente distribuídas nos sítios da rede a despeito das interações moleculares. Isto permanece válido somente a altas temperaturas. Nesse caso têm-se as expressões seguintes:

$$P_1 = \frac{N_1}{N} \quad (26a)$$

$$P_2 = \frac{N_2}{N} \quad (26b)$$

$$zP_1 = \frac{zN_1}{N} \quad (27a)$$

$$zP_2 = \frac{zN_2}{N} \quad (27b)$$

onde:

P_1 : probabilidade que moléculas do componente 1 ocupem um dado sítio.

P_2 : probabilidade que moléculas do componente 2 ocupem um dado sítio.

zP_1 : número provável de vizinhos mais próximos de um dado sítio que são moléculas do componente 1.

zP_2 : número provável de vizinhos mais próximos de um dado sítio que são moléculas do componente 2.

N_1 : número de moléculas do componente 1.

N_2 : número de moléculas do componente 2.

N : número total de moléculas.

z : número de coordenação da rede.

A energia média de interação entre um dado sítio e seus vizinhos mais próximos é dada por:

$$W_{\text{sítio}} = \frac{N_1}{N} \frac{zN_1}{N} w_{11} + \frac{N_1}{N} \frac{zN_2}{N} w_{12} + \frac{N_2}{N} \frac{zN_1}{N} w_{21} + \frac{N_2}{N} \frac{zN_2}{N} w_{22} \quad (28)$$

Observando-se que $w_{12} = w_{21}$ e considerando-se que a energia média de interação do sistema é metade de N (a fim de não se contar os pares em dobro) multiplicado por essa energia, obtém-se a seguinte equação:

$$W = \frac{zN}{2} [x_1^2 w_{11} + x_2^2 w_{22} + 2x_1 x_2 w_{12}] \quad (29)$$

Após algumas manipulações matemáticas obtém-se:

$$W = x_1 x_2 N \delta + \frac{z}{2} N_1 w_{11} + \frac{z}{2} N_2 w_{22} \quad (30)$$

com:

$$x_1 = \frac{N_1}{N} \quad (31a)$$

$$x_2 = \frac{N_2}{N} \quad (31b)$$

$$\delta = -\frac{z}{2} [w_{11} + w_{22} - 2w_{12}] \quad (32)$$

A função partição para a solução regular é dada através da seguinte equação:

$$Q_N = [q_1'(T)]^{N_1} [q_2'(T)]^{N_2} \frac{N!}{N_1! N_2!} e^{-w/kT} \quad (33)$$

ou,

$$Q_N = \left[q_1'(T) e^{-zw_{11}/2kT} \right]^{N_1} \left[q_2'(T) e^{-zw_{22}/2kT} \right]^{N_2} \frac{N!}{N_1! N_2!} e^{-x_1 x_2 N \delta / kT} \quad (34)$$

onde:

$q_1'(T)$: contribuição da energia interna para a função partição de uma molécula do componente 1.

$q_2'(T)$: contribuição da energia interna para a função partição de uma molécula do componente 2.

$N!/(N_1! N_2!)$: número de maneiras pelas quais uma rede de N sítios pode ser ocupada aleatoriamente por N_1 moléculas do componente 1 e N_2 do componente 2.

A energia livre de Helmholtz, F , a entropia, S , a energia de uma solução regular com dois componentes, U , e o potencial químico do componente 1, μ_1 , são dados, respectivamente, pelas seguintes equações:

$$F = -kT \ln Q_N \quad (35)$$

$$F = -N_1 kT \ln q_1^I(T) + \frac{1}{2} N_1 z w_{11} - N_2 kT \ln q_2^I(T) + \frac{1}{2} N_2 z w_{22} + kT N_1 \ln x_1 + kT N_2 \ln x_2 + x_1 x_2 N \delta \quad (36)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{N,V} \quad (37)$$

$$S = N_1 k \ln q_1^I(T) + N_1 kT \frac{\partial \ln q_1^I(T)}{\partial T} + N_2 k \ln q_2^I(T) + N_2 kT \frac{\partial \ln q_2^I(T)}{\partial T} - N_1 k \ln x_1 - N_2 k \ln x_2 \quad (38)$$

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial T}\right)_{N,V} \quad (39)$$

$$U = N_1 kT^2 \frac{\partial \ln q_1^I(T)}{\partial T} + \frac{1}{2} N_1 z w_{11} + N_2 kT^2 \frac{\partial \ln q_2^I(T)}{\partial T} + \frac{1}{2} N_2 z w_{22} + x_1 x_2 N \delta \quad (40)$$

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_1}\right)_{N_2,V,T} \quad (41)$$

$$\mu_1 = -kT \ln q_1^I + \frac{z}{2} w_{11} + kT \ln x_1 + (1 - x_1)^2 \delta \quad (42)$$

$$\mu_1 = \mu_1^p + kT \ln x_1 + (1 - x_1)^2 \delta \quad (43)$$

onde:

μ_1^p : potencial químico de um fluido do componente 1 puro.

O potencial químico do componente 2 pode ser calculado de forma similar ao do componente 1.

Freqüentemente, as soluções são caracterizadas por suas propriedades termodinâmicas de mistura. Se E é uma variável extensiva, então a parcela de mistura de E para uma solução binária é definida como sendo:

$$\Delta E_m = E(T, P, N_1, N_2) - E(T, P, N_1) - E(T, P, N_2) \quad (44)$$

Nota-se que ΔE_m é um excesso de E em uma solução de N_1 moléculas do componente 1 e N_2 do componente 2 em relação à soma dos valores de E para um fluido puro de N_1 moléculas do componente 1 e um fluido puro de N_2 do componente 2. A mistura é realizada a T e P constantes. Como a pressão, P , é considerada constante em soluções regulares, ela pode ser ignorada. As quantidades F , S e U para o estado de fluido puro podem ser obtidas a partir das equações 36, 38 e 40 fazendo-se $N = N_1$ tal que $N_2 = x_2 = 0$ e $x_1 = 1$. Através desse procedimento, as propriedades de mistura para a solução regular são:

$$\Delta F_{mix} = kTN_1 \ln x_1 + kTN_2 \ln x_2 + x_1 x_2 N\delta \quad (45)$$

$$\Delta S_{mix} = -kN_1 \ln x_1 - kN_2 \ln x_2 \quad (46)$$

$$\Delta U_{mix} = x_1 x_2 N\delta \quad (47)$$

4.2.2- Aproximação Quase-Química

A aproximação quase-química, embora tenha sido introduzida originalmente num contexto físico diferente, é bastante útil para o estudo de soluções. Nesse contexto, ela foi introduzida por Guggenheim^[28,40] e consiste, na verdade, numa versão alterada da aproximação de Bragg-Williams que foi usada no modelo da solução regular. A aproximação quase-química é significativamente melhor que a de Bragg-Williams, mas ainda é imperfeita. Nela, o ponto principal é que pares de sítios vizinhos são tratados como independentes entre si. Enquanto a aproximação de Bragg-Williams considera as moléculas como aleatoriamente distribuídas nos sítios da rede e computa a interação média entre um dado sítio e seus vizinhos mais próximos, a aproximação quase-química considera todos os pares de vizinhos possíveis e calcula a interação entre eles. Porém, apesar das diferenças, o comportamento qualitativo das duas aproximações é o mesmo.

Considerando-se uma rede de número de coordenação z ocupada por N_1 moléculas do componente 1 e N_2 do componente 2. O número de sítios da rede é $N_s = N_1 + N_2$. Assume-se que há interações somente entre os pares de vizinhos mais próximos. O número total de sítios vizinhos mais próximos é $zN_s/2$ e para uma dada configuração N_{12} é o número de pares distintos de moléculas dos componentes 1 e 2. Dos zN_1 pares de sítios vizinhos às moléculas do componente 1, $2N_{11}$ são ocupados por moléculas do componente 1 e N_{12} são ocupados por moléculas do componente 2. Escrevendo-se esta relação, obtém-se:

$$zN_1 = 2N_{11} + N_{12} \quad (48)$$

Similarmente

$$zN_2 = 2N_{22} + N_{12} \quad (49)$$

A razão pela qual zN_1 e zN_2 entram no balanço representado por estas equações e não N_{11} e N_{22} , é que N_{11} e N_{22} representam pares distintos, enquanto que zN_1 e zN_2 contam duas vezes um dado par de vizinhos 11 e 22. Há $zN_s/2$ pares distintos de vizinhos mais próximos, e a soma das Equações 48 e 49 resulta $zN_s/2 = N_{11} + N_{22} + N_{12}$, que é a contagem correta de pares distintos de vizinhos mais próximos.

A energia de uma dada configuração molecular é:

$$W = N_{11}w_{11} + N_{22}w_{22} + N_{12}w_{12} \quad (50)$$

Se $\nu(N_1, N_2, N_{12})$ representa o número de configurações possíveis nas quais N_1 e N_2 moléculas dos componentes 1 e 2 estão dispostas tal que há N_{12} pares de vizinhos mais próximos de componentes distintas, a função partição canônica é:

$$Q_N = \left[q_1^I(T) e^{-zw_{11}/2kT} \right]^{N_1} \left[q_2^I(T) e^{-zw_{22}/2kT} \right]^{N_2} \sum_{N_{12}} \nu(N_1, N_2, N_{12}) e^{N_{12}w_{12}/2kT} \quad (51)$$

sendo:

$$w = w_{11} + w_{22} - 2w_{12} \quad (52)$$

A soma na Equação 51 é sobre todas as configurações possíveis com N_{12} consistente com as Equações 48 e 49. Observa-se que $\nu(N_1, N_2, N_{12})$ satisfaz à condição:

$$\sum_{N_{12}} \nu(N_1, N_2, N_{12}) = \frac{N_S!}{N_1! N_2!} \quad (53)$$

já que este é o número de maneiras distintas através das quais uma rede de N_S sítios pode ser ocupada por N_1 moléculas do componente 1 e N_2 do componente 2.

Como se está interessado em propriedades de volume (“bulk”), N_1 e N_2 são números extremamente grandes, e a soma da Equação 51 pode ser aproximada por seu maior termo, o que resulta:

$$Q_N \approx \left[q_1^I e^{-zw_{11}/2kT} \right]^{N_1} \left[q_2^I e^{-zw_{22}/2kT} \right]^{N_2} v^* e^{N_{12}^* w / 2kT} \quad (54)$$

sendo N_{12}^* determinado pela condição de máximo:

$$\frac{\partial}{\partial N_{12}} \ln \left[\nu(N_1, N_2, N_{12}) e^{N_{12} w / 2kT} \right] = 0 \text{ em } N_{12}^* \quad (55)$$

Na teoria quase-química, assume-se que pares de sítios vizinhos mais próximos são independentes entre si, embora isso não seja verdade, já que eles se sobrepõem como mostra a Figura 12 um quadrado de vizinhos mais próximos. Além disso, muitas configurações que são contabilizadas são, na verdade, impossíveis. Por exemplo, a Figura 13 mostra dois pares de sítios que não podem ser ocupados da maneira indicada.

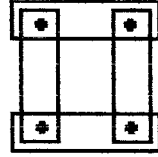


Figura 12- Superposição de pares vizinhos em um quadrado de vizinhos mais próximos^[20].



Figura 13- Configuração impossível que é computada no número total de arranjos segundo a aproximação quase-química^[20].

Um dado par de sítios vizinhos mais próximos pode ser ocupado de quatro maneiras: 11, 22, 12 e 21. Há N_{11} , N_{22} , $N_{12}/2$ e $N_{21}/2$ de tais pares e há $zN_s/2$ pares totais de sítios vizinhos mais próximos. O número de maneiras de ocupar os $zN_s/2$ pares de sítios se os pares 12 forem independentes é:

$$w = \frac{(zN_s/2)!}{N_{11}!N_{22}!(N_{12}/2)!(N_{21}/2)!} \quad (56)$$

Usando-se o fato que $N_{12} = N_{21}$, e, como de acordo com a aproximação, ν é proporcional a este número, obtém-se para a normalização de w :

$$\nu(N_1, N_2, N_{12}) = \alpha \frac{(zN_s/2)!}{N_{11}!N_{22}! \left[(N_{12}/2)! \right]^2} \quad (57)$$

A constante de proporcionalidade assegura a validade da condição imposta pela Equação 53 e, portanto, é uma correção para a configuração superestimada na aproximação quase-química.

A partir das Equações 48 e 49, segue-se que $\frac{\partial N_{11}}{\partial N_{12}} = \frac{\partial N_{22}}{\partial N_{12}} = -\frac{1}{2}$, e, dessa forma, inserindo-se a Equação 57 na Equação 55 resulta:

$$\frac{1}{2} \ln N_{11}^* + \frac{1}{2} \ln N_{22}^* - \ln\left(\frac{N_{12}^*}{2}\right) + \frac{w}{2kT} = 0 \quad (58)$$

Para se determinar α , a soma na Equação 53 é substituída por seu termo máximo, $\alpha w_{\max} \approx N_s!/(N_1!N_2!)$. A condição $\frac{\partial \ln w}{\partial N_{12}} = 0$, resulta $w_{\max} = (N_s!/(N_1!N_2!))^z$, e, então:

$$\alpha = \left(\frac{N_s!}{N_1!N_2!}\right)^{1-z} \quad (59)$$

Uma combinação das equações apropriadas leva à seguinte aproximação quase-química para a função partição:

$$Q_N = \left[q_1^I e^{-z w_{11}/2kT} \right]^{N_1} \left[q_2^I e^{-z w_{22}/2kT} \right]^{N_2} \left(\frac{N_s!}{N_1!N_2!} \right)^{1-z} \frac{(z N_s/2)! \exp(N_{12}^* w/2kT)}{N_{11}^*! N_{22}^*! \left[\left(\frac{N_{12}^*}{2} \right)! \right]^2} \quad (60)$$

com N_{12}^* obedecendo à relação:

$$N_{12}^* = \left(z N_s/2 \right) \left[\frac{1 - \sqrt{1 - 4x_1x_2(1 - e^{-w/kT})}}{1 - e^{-w/kT}} \right] \quad (61)$$

$$\text{e } N_{11}^* = (z N_1 - N_{12}^*)/2, \quad N_{22}^* = (z N_2 - N_{12}^*)/2$$

O potencial químico do componente 1 pode ser calculado a partir da relação:

$$\mu_1 = -kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial N_1} \right)_{N_2} = -kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial N_1} \right)_{N_2, N_{12}^*} - kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial N_{12}^*} \right)_{N_1, N_2} \left(\frac{\partial N_{12}^*}{\partial N_1} \right)_{N_2} \quad (62)$$

$$\mu_1 = -kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial N_1} \right)_{N_2, N_{12}^*} \quad (63)$$

O termo envolvendo $\frac{\partial \ln Q_N}{\partial N_{12}^*}$ é nulo devido à condição imposta pela Equação 55. A aproximação quase-química para μ_1 para uma solução binária pode ser derivada da Equação 63 e o resultado é:

$$\mu_1 = \mu_1^p + kT \ln x_1 + \frac{z}{2} kT \ln \left[\frac{t-1+2x_1}{x_1(1+t)} \right] \quad (64)$$

$$\text{com } t = \sqrt{1 - 4x_1x_2(1 - e^{-w/kT})}$$

Na Equação 64, μ_1^p é o potencial químico do componente 1 puro. Seu valor pode ser determinado a partir da Equação 60 ($\mu_1^p = -kT \ln q_1^I + z w_{11}/2$).

As propriedades de mistura de solução para o modelo quase-químico são:

$$\Delta F_{mix} = \Delta G_m = N_1 kT \ln x_1 + N_2 kT \ln x_2 + \frac{z}{2} * \\ * \{ N_1 kT \ln \left[\frac{t-1+2x_1}{x_1(1+t)} \right] + N_2 kT \ln \left[\frac{t-1+2x_2}{x_2(1+t)} \right] \} \quad (65)$$

$$\Delta U_{mix} = - \frac{N_s z w x_1 x_2}{t+1} \quad (66)$$

$$\Delta S_{mix} = -N_1 k \ln x_1 - N_2 k \ln x_2 - \frac{N_s z w x_1 x_2}{T(t+1)} - \frac{z}{2} * \\ * \{ N_1 k \ln \left[\frac{t-1+2x_1}{x_1(1+t)} \right] + N_2 k \ln \left[\frac{t-1+2x_2}{x_2(1+t)} \right] \} \quad (67)$$

Dividindo-se as Equações 65 e 66 por $N_s kT$ e a Equação 67 por $N_s k$, e expandindo-se as expressões resultantes em série de Taylor ao redor de $w/kT = 0$, obtém-se para os primeiros termos:

$$\frac{\Delta G_{mix}}{N_s kT} = x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 - x_1 x_2 \left(\frac{zw}{2kT} \right) - \frac{x_1^2 x_2^2}{z} \left(\frac{zw}{2kT} \right)^2 + \dots \quad (68)$$

$$\frac{\Delta U_{mix}}{N_s kT} = -x_1 x_2 \left(\frac{zw}{2kT} \right) - \frac{2x_1^2 x_2^2}{z} \left(\frac{zw}{2kT} \right)^2 + \dots \quad (69)$$

$$\frac{\Delta S_{mix}}{N_s k} = -x_1 \ln x_1 - x_2 \ln x_2 - \frac{x_1^2 x_2^2}{z} \left(\frac{zw}{2kT} \right)^2 + \dots \quad (70)$$

Para $w = 0$, estas quantidades correspondem àquelas de uma solução ideal. Para primeira ordem em w/kT , estas quantidades correspondem às de uma solução regular, ou seja, ao modelo de mistura aleatória. Logo, os termos de segunda ordem em w/kT correspondem a correções estimadas à mistura não aleatória.

4.2.3- Teoria de Flory-Huggins de soluções poliméricas^[27,29,30]

Flory and Huggins em 1941 usaram o modelo de rede que está representado na Figura 14. Uma molécula pequena, representada por um círculo vazio, ocupa um sítio na rede, enquanto que uma molécula polimérica, representada pelos círculos preenchidos conectados, ocupa ν sítios, sendo:

$$\nu = \frac{V_2}{V_1} \quad (71)$$

onde:

V_1 : volume molar das moléculas de solvente.

V_2 : volume molar das moléculas de polímero.

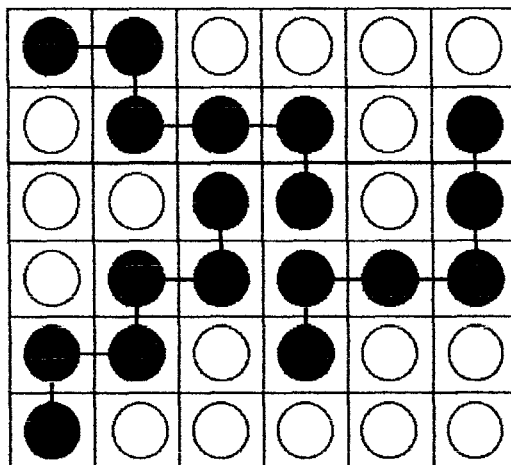


Figura 14- Modelo de rede para representação de soluções poliméricas^[27].

Observa-se na figura que cada círculo preenchido representa um segmento polimérico. Em geral, ν é proporcional mas não igual ao peso molecular do polímero. No modelo não há sítios desocupados, o que implica que não há volume de mistura.

A teoria de Flory-Huggins assume que há interações somente entre os vizinhos mais próximos e estabelece o valor $-w_{11}$ para um par de moléculas de solvente vizinhas, $-w_{22}$ para um par de segmentos poliméricos vizinhos e $-w_{12}$ para segmentos poliméricos vizinhos a moléculas de solvente. A energia entre segmentos poliméricos ligados não deveria ser incluída no cálculo da energia termodinâmica. Entretanto, a teoria ignora a distinção entre segmentos ligados e não ligados já que o número de coordenação z (número médio de vizinhos mais próximos) é da ordem de 10 enquanto que no máximo dois segmentos podem estar ligados a um dado segmento. Se uma mistura tem N_1 moléculas de solvente e N_2 moléculas de polímero, as frações de sítios ocupados pelas moléculas de solvente e segmentos poliméricos são dadas respectivamente por:

$$\Phi_1 = \frac{N_1}{N_s} \quad (72)$$

$$\Phi_2 = \frac{\nu N_2}{N_s} \quad (73)$$

com:

$$N_s = N_1 + \nu N_2 \quad (74)$$

onde:

N_s : número de sítios da rede.

Caso se assuma que as moléculas de solvente e os segmentos poliméricos estão distribuídos aleatoriamente nos sítios da rede, então Φ_1 e Φ_2 podem ser interpretados como a probabilidade de que um sítio seja ocupado por uma molécula de solvente ou segmento polimérico, respectivamente. Analogamente, $z\Phi_1$ e $z\Phi_2$ podem ser interpretados como o número provável de vizinhos mais próximos de um sítio que são moléculas de solvente ou segmentos poliméricos, respectivamente.

Em relação a estas probabilidades, a energia média de interação para o modelo de Flory-Huggins tem uma forma similar à da Equação 28:

$$W = -\frac{1}{2}N_s[w_{11}\Phi_1z\Phi_1 + w_{12}\Phi_1z\Phi_2 + w_{21}\Phi_2z\Phi_1 + w_{22}\Phi_2z\Phi_2] \quad (75)$$

Caso haja somente N_1 moléculas de solvente puro:

$$W_1 = W(N_2 = 0, N_s = N_1) = -\frac{1}{2}N_1zw_{11} \quad (76)$$

Analogamente, para um sistema puro com N_2 moléculas de polímero:

$$W_2 = W(N_1 = 0, N_s = N_2) = -\frac{1}{2}\nu N_2zw_{22} \quad (77)$$

Portanto, a teoria de Flory-Huggins fornece para a energia de mistura ($W - W_1 - W_2$):

$$\Delta W_{mix} = (N_1 + \nu N_2)z(-w_{12} + \frac{1}{2}w_{11} + \frac{1}{2}w_{22})\Phi_1\Phi_2 \quad (78)$$

a qual, é similar em forma à energia de mistura da solução regular dada pela Equação 47.

A função partição da teoria de Flory-Huggins é:

$$Q(N_1, N_2, \nu, T) = [q_1^I(T)]^{N_1} [q_2^I(T)]^{N_2} \Omega(N_1, N_2, \nu) e^{-W/kT} \quad (79)$$

Na Equação 79 $\Omega(N_1, N_2, \nu)$ é o número de arranjos possíveis de moléculas de polímero e de solvente na rede.

Para uma solução regular simples o resultado exato é $\Omega(N_1, N_2, 1) = \frac{(N_1 + N_2)!}{(N_1! N_2!)}$. A exigência que nenhum sítio pode ser ocupado por mais do que uma molécula de solvente ou segmento polimérico, impede a avaliação exata de Ω quando polímeros estão envolvidos. Sem a restrição, ou seja, assumindo-se que um sítio pode ser ocupado por mais do que uma molécula de solvente ou segmento polimérico, o número de arranjos pode ser calculado da seguinte maneira: há N_s posições para se colocar o primeiro segmento de cada cadeia polimérica, e como há N_2 cadeias, o número total de maneiras de se colocar o primeiro segmento de todas as cadeias é $N_s^{N_2}$. Há z maneiras de se colocar o segundo segmento de cada cadeia, $z-1$ de se colocar cada um dos $\nu-2$ segmentos subsequentes, o que gera por um raciocínio análogo ao anterior, um número total de possibilidades igual a $[z(z-1)^{\nu-2}]^{N_2}$. Similarmente, há N_s posições para cada molécula de solvente e N_1 moléculas de solvente, o que resulta em $N_s^{N_1}$ possibilidades. Portanto, como todas as moléculas de polímero são idênticas e o mesmo ocorrendo para as moléculas de solvente, o número total de arranjos possíveis é dado por:

$$\Omega^*(N_1, N_2, \nu) = \frac{N_s^{N_2} [z(z-1)^{\nu-2}]^{N_2}}{N_2!} \frac{N_s^{N_1}}{N_1!} \quad (80)$$

Observa-se que Ω^* representa uma estimativa excessiva de Ω . Quanto maior for o peso molecular (ou seja, maior ν), maior a diferença causada por não se considerar a restrição de ocupação única dos sítios.

Na teoria de Flory-Huggins, o fator de correção definido por:

$$\Theta = \frac{\Omega(N_1, N_2, \nu)}{\Omega^*(N_1, N_2, \nu)} \quad (81)$$

é aproximado assumindo-se que ele depende somente do número de segmentos poliméricos presentes, não do quanto eles estão ligados em cadeias poliméricas. Com esta aproximação:

$$\Theta \cong \frac{\Omega(N_1, \nu N_2, 1)}{\Omega^*(N_1, \nu N_2, 1)} = \frac{N_s! / (N_1! (\nu N_2)!)}{N_s^{N_1} N_s^{\nu N_2} / (N_1! (\nu N_2)!)} \quad (82)$$

$$\Theta \cong \frac{N_s!}{N_s^{N_s}} \approx e^{-N_s} \quad (83)$$

onde usou-se a aproximação de Stirling, $N_s! \approx \left(\frac{N_s}{e} \right)^{N_s}$, para se obter o resultado final. Combinando-se as Equações 80 a 83, obtém-se para a mistura:

$$\Omega(N_1, N_2, \nu) \cong \frac{N_s^{N_1+N_2} [z(z-1)^{\nu-2}]^{N_2}}{N_1! N_2!} e^{-N_s} \quad (84)$$

e para os componentes puros as equações são:

$$\Omega(N_1, 0, 1) \approx \frac{N_1^{N_1} e^{-N_1}}{N_1!} \quad (85)$$

$$\Omega(0, N_2, \nu) \approx \frac{(\nu N_2)^{N_2} [z(z-1)^{\nu-2}]^{N_2} e^{-\nu N_2}}{N_2!} \quad (86)$$

A entropia de mistura para o modelo é dada por:

$$\Delta S_{mix} = k \ln \left[\frac{\Omega(N_1, N_2, \nu)}{\Omega(N_1, 0, 1) \Omega(0, N_2, \nu)} \right] \quad (87)$$

e, dessa forma, para a teoria de Flory-Huggins:

$$\Delta S_{mix} = -k [N_1 \ln(N_1/N_s) + N_2 \ln(\nu N_2/N_s)] \quad (88)$$

$$\Delta S_{mix} = -N_s k (\Phi_1 \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{\nu} \ln \Phi_2) \quad (89)$$

A energia livre de mistura da teoria de Flory-Huggins é dada por:

$$\Delta F_{mix} = N_s k T (\Phi_1 \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{\nu} \ln \Phi_2 + \chi \Phi_1 \Phi_2) \quad (90)$$

com:

$$\chi = \frac{z}{kT} \left(\frac{1}{2} w_{11} + \frac{1}{2} w_{22} - w_{12} \right) \quad (91)$$

χ é conhecido como parâmetro de Flory-Huggins, e pode assumir valores positivos ou negativos, mas se as componentes não são muito polares e não apresentam ligações de Hidrogênio fortes, ele geralmente é positivo.

A diferenciação da Equação 90 em relação a N_1 e N_2 , respectivamente, fornece os potenciais químicos das moléculas de solvente e de polímero:

$$\mu_1 = \mu_1^p(T) + kT \ln \Phi_1 + kT(1 - \frac{1}{\nu})\Phi_2 + kT\chi\Phi_2^2 \quad (92)$$

$$\mu_2 = \mu_2^p(T) + kT \ln \Phi_2 + kT(1 - \nu)\Phi_1 + \nu kT\chi\Phi_1^2 \quad (93)$$

onde:

$\mu_i^p(T)$: potencial químico do componente i puro em seu estado de referência.

CAPÍTULO 5- EQUAÇÕES DE ESTADO PARA MONOCAMADAS DE LANGMUIR

5.1- Considerações sobre equações de estado para monocamadas

Conforme já foi mencionado, há vários estudos relacionados à derivação de equações de estado para monocamadas localizadas sobre um líquido suporte. Infelizmente, em geral, tais modelos apenas reproduzem de forma qualitativa as isotermas experimentais, sendo que mesmo assim, muitos não conseguem reproduzir diferentes aspectos de uma mesma isoterma. Porém, apesar dessas limitações, as equações permitem a visualização de algum aspecto que possibilita uma melhor compreensão do comportamento da monocamada.

Em alguns casos, a derivação das equações é muito extensa e também de alguma complexidade. Por essa razão, a discussão se centrará mais nos aspectos qualitativos de cada modelo. Uma exceção a essa regra é o modelo de Shin et al.^[26,47], o qual servirá de base para a derivação da equação de estado para substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas feita neste trabalho. Por essa razão, para esse modelo a derivação será feita explicitamente. Os modelos abordados encontram-se divididos em três classes:

- (1) Modelos para polímeros e macromoléculas.
- (2) Modelos para substâncias anfifílicas com uma cauda hidrofóbica.
- (3) Modelos para substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas.

Quando for utilizada alguma teoria referente ao capítulo 4, será feita menção explícita à aproximação que foi utilizada.

5.2- Equações de Estado para monocamadas de macromoléculas

5.2.1- Equação de Singer^[31]

O modelo de superfície corresponde a uma quase-rede bidimensional na qual as macromoléculas podem se movimentar, assumindo um grande número de configurações energeticamente equivalentes. Os cálculos são análogos aos de Flory^[32] e Huggins^[33] na descrição do comportamento termodinâmico de soluções tridimensionais de polímeros, sobre o qual há uma extensa literatura a respeito^[30,34,35,36,37]. A área total da superfície é Σ , e esta é composta de N_s sítios de área Σ_0 cada. Considera-se também que há N moléculas grandes localizadas sobre a superfície, cada uma consistindo de ν submoléculas idênticas (monômeros) e N_0 sítios disponíveis para buracos ou moléculas de solvente onde cada entidade ocupa a mesma área Σ_0 . Portanto, a relação $N_s = N_0 + \nu N$ deve ser satisfeita. Duas aproximações empregadas são cruciais: (a) desprezam-se quaisquer energias de interação entre as moléculas que compõem o sistema independentemente se elas estão situadas sobre ou fora da interface. Observa-se que essa aproximação torna irrelevante se está sendo considerado que a superfície é ocupada por moléculas de polímero e de solvente, ou por moléculas de solvente e buracos, ou por todos os três, (b) admite-se que, ao adicionar-se uma molécula de polímero à rede, os segmentos daquelas moléculas já situadas na rede, encontram-se situados aleatoriamente entre os sítios já ocupados, ou seja, não se considera que os segmentos de uma mesma cadeia estão ligados.

Como não foram realizados muitos estudos sobre a dependência das isotermas de pressão superficial versus área por molécula para as monocamadas de macromoléculas, o efeito da primeira aproximação, ou seja, o desprezo das energias de interação, é desconhecido. Porém, espera-se que a hipótese seja mais adequada para soluções diluídas em relação às concentradas, já que no caso da solução ser diluída certamente há uma menor interação entre as moléculas devido à pequena densidade molecular.

No caso da segunda aproximação, a qual se assemelha à aproximação de Bragg-Williams discutida no Capítulo 4, não há uma teoria satisfatória que cubra

toda a faixa de concentrações. Em soluções muito diluídas, surgem defeitos devidos a essa hipótese apresentada. Além disso, é possível pensar-se que as moléculas ocupam não somente a superfície bidimensional, mas podem ocupar o volume do substrato líquido ou o ar, o que não é previsto pela formulação de Singer.

Em vias gerais, a derivação da Equação de Singer é feita através do seguinte procedimento: o número de maneiras diferentes pelas quais se pode colocar as unidades monoméricas na rede, adicionando-se uma molécula de polímero por vez é calculado pelo método proposto por Huggins^[38], o qual consiste numa versão modificada da teoria apresentada na Seção 4.2.3. A partir desse valor, calcula-se a variação na entropia superficial produzida por adicionar-se as N moléculas de polímero à rede, através da bem conhecida relação:

$$\Delta S_s = k \ln \Phi \quad (94)$$

onde:

ΔS_s : variação na entropia superficial.

k : constante de Boltzmann.

Φ : número total de configurações diferentes.

Observa-se novamente que os cálculos implícitos para o cálculo de Φ e ΔS_s são extensos e complexos, e, por essa razão, não estão explicitados nessa dissertação. Entretanto, eles encontram-se nas referências^[31,32,33,38] mencionadas até o momento.

A pressão superficial exercida pela monocamada, π , é dada pela diferença entre a tensão superficial da água pura e a tensão superficial da água coberta pelo filme. Ela pode ser calculada através da equação:

$$\pi = \left(\frac{\partial \Delta F_s}{\partial \Sigma} \right)_{N,T} = -T \left(\frac{\partial \Delta S_s}{\partial \Sigma} \right)_{N,T} \quad (95)$$

onde:

ΔF_s : variação na energia livre de Helmholtz superficial.

Σ : área da superfície.

T : temperatura.

π : pressão superficial.

Na Equação 95, considerou-se como sendo desprezível a variação na entalpia superficial. Finalmente, a Equação de Singer pode ser escrita como:

$$\pi = \frac{kT}{\Sigma_0} \left\{ \frac{(\nu-1)z'}{2\nu} \ln\left(1 - \frac{2\nu N \Sigma_0}{\Sigma z'}\right) - \ln\left(1 - \frac{\nu N \Sigma_0}{\Sigma}\right) \right\} \quad (96)$$

onde:

Σ_0 : área de cada sítio.

ν : número de unidades monoméricas.

z' : constante.

N : número de moléculas de polímero.

Observa-se que para $\left(\frac{\nu N \Sigma_0}{\Sigma}\right) \ll 1$, a Equação 96 se reduz à lei dos gases

ideais, $\pi = \frac{NkT}{\Sigma}$. Fazendo-se $\frac{kT}{\Sigma_0} = \pi_0$ e $\frac{\Sigma}{N} = A$, sendo A igual à área observada por molécula, e $\nu \Sigma_0 = A_0$, a área condensada por molécula, obtém-se a equação de Singer na forma reduzida:

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \left[\frac{(\nu-1)z'}{2\nu} \ln\left(1 - \frac{2}{z'} \frac{A_0}{A}\right) - \ln\left(1 - \frac{A_0}{A}\right) \right] \quad (97)$$

onde:

A_0 : área condensada por molécula.

A : área observada por molécula.

5.2.2- Equação de Frisch; Simha^[39]

Este modelo é similar ao de Singer, porém é uma versão um pouco mais geral, já que considera, no seu tratamento estatístico, que somente uma parte das moléculas de polímeros está localizada na superfície. Usa-se a teoria de soluções na forma desenvolvida por Guggenheim^[28,40] e desconsideram-se quaisquer efeitos que tendem a mudar a forma de um polímero Gaussiano (Apêndice B) sobre ou próximo da interface. Considera-se que a cadeia gaussiana apresenta em média ν segmentos sobre a superfície de um total de t . Portanto, nos cálculos substitui-se todas moléculas adsorvidas por moléculas que possuam cada exatamente ν segmentos sobre a superfície. Assume-se que a área de um sítio da superfície é igual à de um segmento polimérico e que a solução a partir da qual ocorre adsorção é diluída.

O procedimento para se obter a equação consiste no cálculo da função partição da monocamada. Esta é calculada a partir da função partição para os graus de liberdade internos de uma molécula de polímero adsorvida, a qual é escrita segundo o formato proposto por Fowler e Guggenheim^[40], e do número de maneiras distintas de se distribuir as moléculas de polímero e de solvente pelos sítios da rede. Para este fim, usa-se o método de Miller^[37]. A energia livre de Helmholtz pode ser calculada a partir da bem conhecida relação:

$$\frac{F_{ads}}{kT} = -\ln Q_N \quad (98)$$

onde:

F_{ads} : energia livre de Helmholtz das moléculas adsorvidas.

k : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

Q_N : função partição.

Novamente, menciona-se que todos os cálculos são extensos e complicados, podendo ser encontrados nas referências mencionadas^[28,37,39,40].

Partindo-se da energia livre de Helmholtz, a pressão superficial da monocamada pode ser calculada a partir da Equação 95. Após uma série de manipulações matemáticas, obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{\pi \Sigma}{N_s kT} = -\ln\left(1 - \frac{\nu N_i}{N_s}\right) + \frac{z}{2} \frac{(\nu - 1)}{\nu(1 - 1/t)} \ln\left[1 - \frac{2\nu}{z} \left(1 - \frac{1}{t}\right) \frac{N_i}{N_s}\right] \quad (99)$$

onde:

π : pressão superficial.

Σ : área total da superfície.

N_s : número total de sítios localizados sobre a superfície.

ν : número médio de unidades monoméricas localizadas sobre a superfície.

t : número total de unidades monoméricas da cadeia.

N_i : número de moléculas de polímero localizadas na interface.

z : número de coordenação da rede.

Para propósitos de comparação, a Equação 99 pode ser re-escrita em termos da área aparente por segmento de polímero, A e da área real de um sítio da superfície Σ_0 , que corresponde à área ocupada por um segmento polimérico localizado na superfície. Por definição $\Sigma = N_s \Sigma_0$ e $A = \frac{\Sigma}{tN_i} = \frac{N_s \Sigma_0}{tN_i}$. Fazendo-se $\pi_0 = \frac{kT}{\Sigma_0}$ é possível obter-se a partir da Equação 99, a relação:

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{z}{2} \frac{(\nu - 1)}{\nu[1 - (1/t)]} \ln\left[1 - \frac{2}{z} \left(1 - \frac{1}{t}\right) \frac{p \Sigma_0}{A}\right] - \ln\left(1 - \frac{p \Sigma_0}{A}\right) \quad (100)$$

com:

$$p = \frac{\nu}{t} \quad (101)$$

Expandindo-se a Equação 100 em termos de $O(\Sigma_0/A)^3$:

$$\frac{\pi A}{kT} = \frac{1}{t} + \left(\frac{1}{t}\right)^2 \left[\frac{\nu^2}{2} - \frac{\nu(\nu-1)}{z} \left(1 - \frac{1}{t}\right) \right] \left(\frac{\Sigma_0}{A} \right) + O\left(\frac{\Sigma_0}{A}\right)^3 \quad (102)$$

Esta equação para $z \gg 1$ e $\nu \rightarrow t$ se reduz à de Singer^[31] para moléculas de polímero completamente depositadas sobre a superfície. As ligeiras diferenças entre ambas surgem devido às diferentes teorias de solução usadas.

5.3- Equações de Estado para monocamadas de moléculas anfifílicas

5.3.1- Equações de Mafé et al.^[41]

Estes autores desenvolveram dois diferentes modelos, um modelo de rede e um de um gás bidimensional, nos quais se englobam duas abordagens moleculares simples. Estas equações foram desenvolvidas originalmente para isotermas de fosfolipídios, mas os modelos são válidos para a modelagem de monocamadas de quaisquer substâncias anfifílicas adsorvidas em interfaces.

O primeiro modelo é baseado na teoria de rede de soluções binárias e os parâmetros moleculares introduzidos são a variação da energia envolvida na mistura das moléculas do fosfolipídio e do solvente e a área efetiva da “cabeça” hidrofílica do fosfolipídio. O segundo se utiliza de: (i) um modelo de adsorção não localizada com um termo de energia potencial de poço quadrado para o cálculo da concentração superficial dos fosfolipídios na interface, (ii) um modelo de gás de disco rígido bidimensional, com um termo de campo médio que avalia as interações atrativas entre as caudas hidrofóbicas dos fosfolipídios adsorvidos. Os modelos encontram-se descritos a seguir.

5.3.1.1- Modelo de rede

Neste modelo, cada molécula de fosfolipídio (p) está localizada em um dos N_s sítios disponíveis em um plano paralelo à interface. A área total da rede Σ é $N_s \Sigma_0$, onde Σ_0 é a área de cada sítio na rede. As partículas do solvente ocupam os sítios restantes, $N_o = N_s - N_p$, sendo N_o o número de moléculas de solvente e N_p , o número de moléculas de fosfolipídio. Assume-se que as áreas efetivas das moléculas do solvente e do fosfolipídio são iguais. O número de coordenação da rede é z .

Considerando-se que somente as interações entre os vizinhos mais próximos são significativas, a variação na energia superficial devida à presença dos fosfolipídios pode ser escrita como:

$$E_p = E - E_o = w_{oo}N_{oo} + w_{pp}N_{pp} + w_{op}N_{op} - w_{oo}N_i \quad (103)$$

com:

$$N_i = \frac{zN_s}{2} \quad (104)$$

onde:

N_o : número de moléculas de solvente.

N_p : número de moléculas de fosfolipídio.

z : número de coordenação da rede.

N_i : número total de interações entre pares.

N_s : número total de sítios da rede.

N_{ij} : número de interações entre as moléculas i e j .

w_{ij} : energia de interação do respectivo par.

E_o : energia associada com interações moleculares na interface na ausência dos fosfolipídios.

Para o cálculo da entropia referente à mistura das moléculas de solvente e de fosfolipídio usa-se a fórmula:

$$S = k \ln g(N_o, N_p, N_{op}) \quad (105)$$

onde:

S : entropia.

k : constante de Boltzmann.

$g(N_o, N_p, N_{op})$: número de arranjos possíveis das moléculas na rede.

O valor de $g(N_o, N_p, N_{op})$ é calculado usando-se a aproximação quase-química conforme calculado pelas Equações 57 e 59 do Capítulo 4:

$$g(N_o, N_p, N_{op}) = \left(\frac{N_o! N_p!}{N_s!} \right)^{z-1} \frac{N_i!}{N_{oo}! N_{pp}! [(N_{op}/2)!]^2} \quad (106)$$

A energia livre de Helmholtz pode ser calculada a partir da relação:

$$F = E - TS = E - kT \ln g(N_o, N_p, N_{op}) \quad (107)$$

O número de interações entre moléculas de fosfolipídio e de solvente, $N_{op,eq}$, é obtido minimizando-se a energia livre de Helmholtz em relação a N_{op} . Aplicando-se a fórmula de Stirling e após uma série de manipulações matemáticas, obtém-se o resultado desejado:

$$e^{-\Delta w/kT} = \frac{(N_{op,eq}/2)^2}{N_{oo,eq} N_{pp,eq}} \quad (108)$$

com:

$$\Delta w = 2w_{op} - w_{oo} - w_{pp} \quad (109)$$

A variável Δw representa a variação de energia associada com a mistura das moléculas. Energeticamente falando, a mistura é favorecida quando $\Delta w < 0$ e desfavorecida quando $\Delta w > 0$. Observa-se que o caso particular $\Delta w = 0$, fisicamente passa a corresponder à aproximação de Bragg-Williams. Neste caso há uma situação onde as moléculas de solvente e de fosfolípido comportam-se de forma similar do ponto de vista energético, o que gera uma distribuição aleatória das moléculas no filme.

A pressão do filme, π , pode ser avaliada através da equação:

$$\pi = - \left(\frac{\partial F_{p,eq}}{\partial A} \right)_{N_p} = - \frac{1}{\Sigma_0} \left(\frac{\partial F_p}{\partial N_o} \right)_{N_p, N_{op,eq}} \quad (110)$$

Na Equação 110, $F_{p,eq}$ é o valor de $F_p = E_p - TS$ quando o número de interações o-p assume o valor de equilíbrio $N_{op,eq}$. Observa-se que a condição de mínimo para $F_{p,eq}$, dada por $\left(\frac{\partial F_p}{\partial N_{op}} \right)_{N_o, N_p} = 0$ foi usada no último passo.

Finalmente, a equação de estado assume a forma:

$$\pi = \frac{kT}{\Sigma_0} \left[(z-1) \ln x_o - \frac{z}{2} \ln x_{oo,eq} \right] \quad (111)$$

com:

$$x_o = \frac{N_o}{N_s} \quad (112)$$

$$x_{oo,eq} = \frac{N_{oo,eq}}{N_i} \quad (113)$$

onde:

π : pressão superficial.

T : temperatura.

k : constante de Boltzmann.

Σ_0 : área de cada sítio.

z : número de coordenação da rede.

x_o : fração de moléculas de solvente.

$x_{oo,eq}$: fração de interações entre moléculas de solvente no equilíbrio.

Efetuada-se algumas manipulações matemáticas, a Equação 111 pode ser re-escrita como:

$$\pi = \frac{kT}{\Sigma_0} \left\{ (z-1) \ln x_o - \frac{z}{2} \ln \left[x_o - \frac{1 - (1 - 4\beta x_o x_p)^{0.5}}{2\beta} \right] \right\} \quad (114)$$

com:

$$\beta = 1 - e^{-\Delta w / kT} \quad (115)$$

Expandindo-se a Equação 114 em relação à $\Delta w / kT$, verifica-se que a equação se simplifica para:

$$\pi \approx \frac{kT}{\Sigma_0} \left(-\ln x_o + \frac{z}{2} \beta x_p^2 \right) \quad (116)$$

$$\pi \approx -\frac{kT}{\Sigma_0} \left[\ln \left(1 - \frac{\Sigma_0}{A} \right) + \frac{z}{2} \frac{\Delta w}{kT} \frac{\Sigma_0^2}{A^2} \right] \quad (117)$$

onde:

A : área molecular média.

5.3.1.2- Modelo de gás bidimensional

Este modelo considera o filme monomolecular como um sistema de N_p moléculas de fosfolipídio que estão restritas a se mover em um plano de área Σ com uma energia cinética translacional bidimensional que produz a pressão superficial π ^[42]. Esta restrição espacial é incorporada no modelo assumindo-se que as moléculas de fosfolipídio estão localizadas dentro de um poço quadrado de energia potencial $-u_{ads}$. Observa-se que o modelo não se aplica para valores pequenos da área molecular média de forma que esteja próximo de ocorrer o colapso, já que, neste caso, a translação é fortemente impedida. A interação de curto alcance entre os fosfolipídios é descrita na aproximação do campo médio através de uma energia potencial efetiva u_{ef} , a qual estima as interações de van der Waals atrativas entre as caudas hidrofóbicas. A função partição do sistema bidimensional é dada por:

$$Q_N = q^{N_p} / N_p! \quad (118)$$

com:

$$q = (1/\Lambda^2)(\Sigma - \Sigma_{ex}) \exp(-u_{ef}/kT) \exp(u_{ads}/kT) \quad (119)$$

com:

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{0.5}} \quad (120)$$

onde:

Q_N : função partição do sistema bidimensional.

q : função partição de um fosfolipídio.

N_p : número de moléculas de fosfolipídio.

Λ : comprimento de onda térmico de de Broglie.

Σ : área total da superfície.

Σ_{ex} : área da superfície excluída pela presença das cabeças hidrofílicas.

u_{ef} : energia potencial efetiva.

u_{ads} : energia potencial do poço quadrado a que os fosfolípidios estão submetidos.

m : massa do fosfolípido.

h : constante de Planck.

k : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

A Equação 119 é obtida concentrando-se em uma molécula isolada que se move sob a ação do potencial efetivo dado pelas Equações 123, 124 e 125, que serão vistas a seguir, produzido pelas outras moléculas. O procedimento físico adotado neste modelo é um tanto grosseiro. Ele não assume especificamente que o gás seja de baixa densidade. Portanto, as equações derivadas podem ser qualitativamente válidas para descrever sistemas condensados assumindo-se que a energia cinética translacional das moléculas é importante.

Observa-se também que a Equação 119 omite a contribuição de outros graus de liberdade além dos translacionais para Q_N . Para baixas concentrações superficiais, Σ_{ex} pode ser estimada considerando-se que a presença de uma molécula central de raio r torna uma área circular de raio $\sigma = 2r$ inacessível ao centro de uma segunda molécula. Portanto, é possível escrever-se:

$$\Sigma_{ex} = \frac{N_p \pi \sigma^2}{2} = N_p A_{ex} \quad (121)$$

onde:

A_{ex} : área excluída média por molécula.

O fator $\frac{1}{2}$ se origina do fato que a área excluída $\pi \sigma^2$ corresponde a um par de moléculas. Embora a Equação 121 não seja correta para concentrações superficiais altas, ela pode ser usada como uma primeira aproximação.

Através de argumentos similares, a energia do campo médio u_{ef} “sentida” por uma molécula pode ser calculada como:

$$u_{ef} = \frac{N_p \bar{u}}{2} \quad (122)$$

com:

$$\bar{u} = \frac{1}{\Sigma} \int_0^\infty u(r) 2\pi r dr \quad (123)$$

Em particular, para o potencial de disco rígido fracamente atraído, de curto alcance^[43]:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, r < \sigma \\ -u_o(\sigma/r)^s, r > \sigma (s > 2) \end{cases} \quad (124)$$

onde:

u_o : parâmetro.

s : parâmetro.

Substituindo-se as Equações 123 e 124 na Equação 122 resulta:

$$u_{ef} = -\frac{2u_o A_{ex}}{A(s-2)} \quad (125)$$

com:

$$A = \frac{\Sigma}{N_p} \quad (126)$$

onde:

A : área molecular média.

Na Equação 125, o parâmetro s pode ser igualado a seis conforme argumentos apresentados por Fornés^[44]. A partir dos resultados anteriores, a pressão superficial do gás pode ser calculada como^[43]:

$$\pi = kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \Sigma} \right)_{T, N_p} = \frac{kT}{A_{ex}} \left(\frac{1}{\frac{A}{A_{ex}} - 1} - \frac{u_o}{2kT} \frac{A_{ex}^2}{A^2} \right) \quad (127)$$

onde:

π : pressão superficial.

A : área molecular média.

A_{ex} : área excluída por molécula.

u_o : parâmetro.

A Equação 127 descreve o comportamento da isoterma pressão superficial, π x área molecular média, A , do modelo de gás real bidimensional e tem um papel análogo ao desempenhado pela Equação 117 no modelo de rede. Porém, neste modelo a interpretação física de π é diferente. A pressão superficial não é a diferença entre as tensões superficiais, mas sim a energia cinética translacional das moléculas de fosfolipídio que foram adsorvidas. O primeiro termo da Equação 127 fornece a pressão de gás ideal corrigida para a área de disco rígido excluída. O segundo termo diminui π em relação à situação onde há ausência de interações ($u_o = 0$) porque a interação atrativa entre as caudas hidrofóbicas torna a translação molecular mais difícil. De um ponto de vista fenomenológico, a Equação 127 pode ser considerada como uma equação de fluido de van der Waals onde as duas constantes empíricas usuais estão expressas em termos dos parâmetros moleculares σ e u_o .

5.3.2- Equação de Gaines^[45]

Este modelo leva em conta o formalismo da superfície divisória de Gibbs, considerando explicitamente a subfase aquosa. Segundo a formulação de Gibbs, todas quantidades em excesso na superfície (matéria, energia e entropia) são atribuídas a uma superfície divisória de espessura nula. A localização desta superfície pode ser selecionada de forma arbitrária. Um aspecto importante de tal análise é que ela não envolve qualquer hipótese inicial sobre a espessura da região interfacial, ou seja, mesmo que haja muitas evidências que filmes insolúveis são monomoleculares, o formalismo de Gibbs é válido independentemente se esta hipótese é verdadeira ou não. As quantidades superficiais em excesso das várias componentes presentes no sistema são simplesmente os montantes adicionais presentes comparados a um sistema de referência no qual a composição em cada fase é invariante até o plano da superfície divisória.

Através da análise de Lucassen-Reynders^[46], divide-se o potencial químico do componente i na interface em três partes: o potencial de referência constante, $\mu_i^{0,s}$, a contribuição para o campo de forças na superfície πw_i , e o termo de composição em excesso na superfície $kT \ln f_i^s x_i^s$, sendo w_i a área superficial molar parcial do componente i , π a pressão na superfície, f_i^s , o coeficiente de atividade das moléculas do componente i na superfície em excesso e x_i^s , a fração molar do componente i na superfície em excesso. Interpretando-se os w_i 's como seções transversais moleculares e após algumas manipulações matemáticas, chega-se à seguinte equação de estado:

$$\pi = \frac{kT}{w_1} \left[\ln \left(1 + \frac{w_1}{A - w_2} \right) - \ln f_1^s \right] \quad (128)$$

onde:

π : pressão superficial.

k : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

w_1 : área de uma molécula de solvente.

w_2 : área de uma molécula da substância que compõe a monocamada.

A : área molecular média.

f_1^s : coeficiente de atividade das moléculas de água na superfície em excesso.

Se a interpretação dos w_i 's como seções transversais moleculares é razoável ou não, depende da confrontação com os resultados experimentais.

5.3.3- Equação de Shin et al. ^[26,47]

Uma vez que a equação para substâncias anfílicas com duas caudas hidrofóbicas que será derivada neste trabalho se baseia no trabalho de Shin et al., este modelo será discorrido com mais detalhes.

Esta equação consegue prever as duas transições de fase fluido-fluido observadas nas isotermas experimentais. Esse êxito é obtido devido à inclusão de um termo que leva em conta as interações que ocorrem entre as caudas hidrofóbicas fora da camada superficial. No modelo são obtidas equações autoconsistentes para a distribuição das configurações moleculares e a pressão superficial é deduzida a partir de uma expressão para a energia livre. As duas transições obtidas são identificadas como a transição de gás para líquido-expandido e a transição de líquido-expandido para líquido-condensado. A primeira transição é associada com a condensação das porções das cadeias anfílicas localizadas sobre a superfície, e a segunda com o ordenamento das porções localizadas fora da superfície. Tal interpretação surge da observação das diferentes distribuições das configurações moleculares nas regiões de coexistência para as duas transições e é reforçada através da análise da sensibilidade da equação de estado aos parâmetros usados no modelo. A teoria leva a um resultado simples e qualitativo das sucessivas transições fluido-fluido na monocamada.

Na análise, o sistema é composto de três regiões que são o substrato líquido, a região superficial e o espaço acima da camada superficial. A região superficial contém três componentes: as moléculas do líquido que compõe o substrato (geralmente água), os segmentos da cadeia e as cabeças das moléculas anfílicas.

Assume-se que todos componentes têm o mesmo tamanho. A distribuição dos componentes na camada superficial é analisada sob a hipótese que há N_s sítios, sendo que cada um deles pode ser ocupado por somente uma molécula de água (ou outro líquido), um segmento da cadeia ou a cabeça da molécula anfifílica. Assume-se que a cabeça da cadeia com Z segmentos sempre está localizada sobre a superfície, mas que os segmentos remanescentes podem estar localizados sobre a superfície ou no espaço acima dela, sujeitos a ocupação dos sítios e restrições de interação. A distribuição dos segmentos da cadeia sobre e fora da superfície pode ser pensada como uma mistura de diferentes tipos de moléculas de cadeia. A Figura 15 esquematiza essa mistura composta por moléculas, cada uma das quais contém um número diferente de segmentos na superfície. Observa-se que, embora as cabeças hidrofílicas estejam representadas por uma cor diferente em relação aos segmentos da cauda hidrofóbica, ambas são tratadas como equivalentes no modelo.

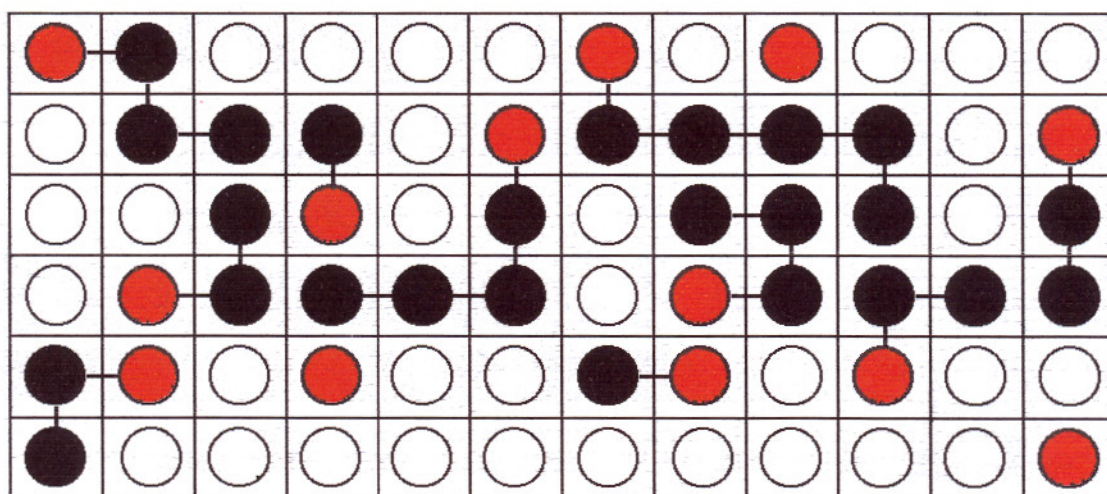


Figura 15- Representação esquemática das moléculas na superfície conforme descritas pelo modelo de Shin et al. Na representação, as cabeças hidrofílicas estão representadas pela cor vermelha, os segmentos da cauda hidrofóbica estão na cor preta e as moléculas de água estão na cor branca. Observa-se que para uma dada área superficial, há uma mistura de moléculas, das quais cada uma contém um número diferente de segmentos localizados sobre a superfície.

Seja N_p o número total de moléculas de cadeia com p segmentos localizados na camada superficial e $Z - p$ segmentos fora dela. Como a camada superficial tem N_s sítios na rede:

$$\sum_{p=1}^Z pN_p + N_w = N_s \quad (129)$$

onde:

N_s : número de sítios da rede.

N_w : número de moléculas de água localizadas na camada superficial.

Z : número total de segmentos das moléculas anfifílicas.

Observa-se que o primeiro valor do índice da somatória é um já que, por hipótese, a cabeça hidrofílica das moléculas está necessariamente situada sobre a superfície. Através da hipótese que as moléculas de água e segmentos da cadeia têm a mesma área efetiva, Σ_0 , na região superficial e, denominando-se de Σ a área total da superfície, é válida a relação:

$$\Sigma = \Sigma_0 N_s \quad (130)$$

As frações de sítios ocupados pelas moléculas de solvente e por cada uma das diferentes moléculas de cadeia são dadas respectivamente por:

$$\phi_w = \frac{N_w}{N_s} \quad (131a)$$

$$\phi_p = \frac{pN_p}{N_s} \quad (131b)$$

A área por molécula é dada por:

$$A = \frac{\Sigma}{\sum_{p=1}^Z N_p} = \frac{\Sigma_0}{\sum_{p=1}^Z \left(\frac{\phi_p}{p} \right)} \quad (132)$$

A energia livre de Helmholtz do sistema de moléculas de cadeia pode ser representada em unidades de kT através da soma de três termos:

- (i) A energia livre de mistura das moléculas de água e de cadeia, $\overline{F_{mix}}$.
- (ii) A energia livre de interação na camada superficial, $\overline{F_{in}}$.
- (iii) A energia livre de interação acima da camada superficial, $\overline{F_{out}}$.

Assume-se que a energia livre da mistura das moléculas do líquido suporte e das moléculas de cadeia na camada superficial tem a forma de Flory-Huggins, conforme pode ser visualizado através dos dois primeiros termos da Equação 90:

$$\frac{F_{mix}}{kT} = \overline{F_{mix}} = N_w \ln \phi_w + \sum_{p=1}^Z N_p \ln \phi_p \quad (133)$$

Menciona-se que a expressão aqui apresentada encontra-se ligeiramente diferente em relação à fonte original^[26] devido a erros encontrados na mesma, os quais serão discutidos mais adiante.

A contribuição (ii) corresponde a uma energia configuracional que surge devido a interações na camada superficial. Na aproximação da solução regular, e considerando-se que imediatamente abaixo da camada superficial existe uma camada composta apenas por moléculas de água, obtém-se que a energia relativa às configurações das moléculas de cadeia na camada superficial é dada por^[48]:

$$\frac{F_{in}}{kT} = \overline{F_{in}} = N_s \varepsilon_1 \sum_p \phi_p + N_s \chi \phi_w \sum_p \phi_p \quad (134)$$

com:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2} \frac{(z w_{11} - z^\Sigma w_{ww} + 2 z^\Sigma w_{1w})}{kT} \quad (135a)$$

$$\chi = z \frac{[w_{1w} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{ww})]}{kT} \quad (135b)$$

onde:

w_{ww} : energia de interação entre moléculas de água que são vizinhas mais próximas.

w_{1w} : energia correspondente entre uma molécula de água e um segmento da molécula de cadeia.

w_{11} : energia de interação entre dois segmentos que são vizinhos mais próximos.

z : número de sítios vizinhos mais próximos a qualquer dado sítio na camada superficial.

z^s : número de sítios vizinhos mais próximos a qualquer dado sítio na camada abaixo à superfície.

k : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

Observa-se que o segundo termo da Equação 134 corresponde ao terceiro termo da Equação 90.

A contribuição (iii) surge das interações entre segmentos da cadeia acima da superfície. Na aproximação do potencial de pares aditivos esta contribuição pode ser escrita na forma geral:

$$\frac{F_{out}}{kT} = \overline{F_{out}} = \frac{1}{2} N_s \sum_p \sum_{p'} \varepsilon(p, p') \phi_p \phi_{p'} \quad (136)$$

Combinando-se as contribuições (i), (ii) e (iii), dadas pelas Equações 133, 134 e 136 respectivamente, a energia livre de Helmholtz, $\overline{F}$, da monocamada pode ser escrita na forma:

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} = \overline{F} = & N_w \ln \phi_w + \sum_p N_p \ln \phi_p + N_s \varepsilon_1 \sum_p \phi_p + N_s \chi \phi_w \sum_p \phi_p + \\ & + \frac{1}{2} N_s \sum_{p, p'} \varepsilon(p, p') \phi_p \phi_{p'} \end{aligned} \quad (137)$$

O potencial químico das moléculas de cadeia com p segmentos localizados na camada superficial é dado por:

$$\mu_p = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial N_p} \right)_{T, N_S, N_{q \neq p}} \quad (138)$$

Dessa forma, tem-se que:

$$\mu_p = -p \ln(1 - \sum_n \phi_n) - p + \ln \phi_p + 1 + p\varepsilon_1 + p\chi(1 - 2\sum_n \phi_n) + p \sum_n \varepsilon(p, n) \phi_n \quad (139)$$

A energia livre de Gibbs em unidades de kT pode ser escrita como:

$$\bar{G} = \sum_p N_p \bar{\mu}_p \quad (140)$$

Portanto:

$$\begin{aligned} \bar{G} = & -[1 + \ln(1 - \sum_n \phi_n)] \sum_p p N_p + \sum_p N_p \ln \phi_p + \sum_p N_p + \varepsilon_1 \sum_p p N_p + \\ & + \chi(\sum_p p N_p)(1 - 2\sum_n \phi_n) + \sum_p p N_p \sum_n \varepsilon(p, n) \phi_n \end{aligned} \quad (141)$$

Para o cálculo da pressão superficial, utiliza-se a relação termodinâmica:

$$\pi \Sigma = G - F \quad (142)$$

onde:

Σ : área superficial total.

Combinando-se as Equações 137, 141 e 142, obtém-se a equação de estado para a monocamada:

$$\frac{\pi \Sigma_0}{kT} = -\ln(1 - \sum_p \phi_p) - \sum_p \phi_p + \sum_p \left(\frac{\phi_p}{p}\right) - \chi \left(\sum_p \phi_p\right)^2 + \frac{1}{2} \sum_p \sum_{p'} \varepsilon(p, p') \phi_p \phi_{p'} \quad (143)$$

A Equação 143 fornece a pressão superficial em termos das frações superficiais ϕ_p . Para se calcular a pressão superficial, é necessário que se conheça as formas de equilíbrio das distribuições moleculares. O estado de equilíbrio da monocamada é obtido a partir da seguinte relação:

$$\overline{\mu_1} = \overline{\mu_2} = \dots = \overline{\mu_z} = \overline{\mu} \quad (144)$$

Usando-se a Equação 139, obtém-se a relação:

$$\frac{\phi_p}{p} = e^{\overline{\mu'}} f_p \quad (145)$$

com:

$$\overline{\mu'} = \overline{\mu} - 1 \quad (146)$$

$$f_p = \exp \left\{ p \left[\ln(1 - \sum_n \phi_n) + 1 - \varepsilon_1 - \chi(1 - 2 \sum_n \phi_n) - \sum_n \varepsilon(p, n) \phi_n - \frac{\ln p}{p} \right] \right\} \quad (147)$$

A partir da definição de área por molécula tem-se:

$$\sum_p \frac{\phi_p}{p} = \frac{\Sigma_0}{A} \quad (148)$$

Substituindo-se esse resultado na Equação 145, obtém-se:

$$\sum_p \frac{\phi_p}{p} = e^{\overline{\mu'}} \sum_p f_p = \frac{\Sigma_0}{A} \quad (149)$$

$$e^{\bar{\mu}} = \frac{\Sigma_0}{A \sum_p f_p} \quad (150)$$

Portanto:

$$\frac{\phi_p}{p} = \frac{\Sigma_0 f_p}{A \sum_n f_n} \quad (151)$$

Como f_p é também uma função dos ϕ_p 's, a Equação 151 deve ser resolvida de forma auto-consistente para fornecer as frações superficiais no equilíbrio.

Considerando-se a situação quando $\varepsilon(p, p') = 0$, ou seja, sem a interação entre as porções das cadeias anfífilas localizadas fora da superfície. Neste caso, as frações superficiais assumem uma forma mais simples:

$$\frac{\phi_p^0}{p} = \frac{\Sigma_0 f_p^0}{A \sum_n f_n^0} \quad (152)$$

com:

$$f_p^0 = \exp\left\{p\left[\ln\left(1 - \sum_n \phi_n\right) + 1 - \varepsilon_1 - \chi\left(1 - 2\sum_n \phi_n\right) - \frac{\ln p}{p}\right]\right\} \quad (153)$$

Fazendo-se:

$$\sum_p \phi_p^0 = \frac{\Sigma_0}{A} \frac{\sum_p p f_p^0}{\sum_p f_p^0} = L \frac{\Sigma_0}{A} \quad (154)$$

Esta equação define L como o número efetivo de segmentos da cadeia na camada superficial, ou seja, o comprimento efetivo da cadeia adsorvida em unidades de tamanho de segmento. Dada esta definição, é possível escrever-se a partir das Equações 153 e 154:

$$f_p^0 = [G(L; A)]^p \quad (155)$$

com:

$$G(L; A) = \exp[(\ln(1 - L \frac{\Sigma_0}{A}) + 1 - \varepsilon_1 - \chi(1 - 2L \frac{\Sigma_0}{A}) - \gamma] \quad (156)$$

Na Equação 156, o fator $\gamma = \frac{1}{Z} \sum_{p=1}^Z \frac{\ln p}{p}$ foi introduzido para corrigir um erro na Equação 2.5 do artigo de Shin et al.^[26], cuja expressão correta deveria ser $\overline{F_{mix}} = N_w \ln \phi_w + \sum_{p=1}^Z N_p \ln \phi_p$ ao invés de $\overline{F_{mix}} = N_w \ln \phi_w + \sum_{p=1}^Z N_p \ln \frac{\phi_p}{p}$. Para possibilitar o cálculo iterativo é necessário que a função $G(L; A)$ não contenha nenhuma dependência explícita com relação à variável p . Assim introduziu-se o valor médio da função $\frac{\ln p}{p}$ para um dado número de segmentos da cadeia, Z . Tal procedimento não afeta o resultado final, pois, como será visto a seguir, a função $G(L; A)$ tem como função gerar uma estimativa inicial para as frações ϕ_p^0 's e o valor final das frações ϕ_p 's será calculado iterativamente a partir das estimativas iniciais. O fator γ apenas influi na estimativa inicial das frações superficiais.

Substituindo-se a Equação 155 na Equação 154:

$$L = \frac{\sum_p p G^p}{\sum_p G^p} = G \frac{\partial \ln S_G}{\partial G} \quad (157)$$

com:

$$S_G = \sum_{p=1}^Z [G(L; A)]^p = \frac{G(1 - G^Z)}{1 - G} \quad (158)$$

Finalmente, desenvolvendo-se a Equação 157, obtém-se que L pode ser determinado através da expressão:

$$L = \frac{1}{1 - G(L; A)} - \frac{Z[G(L; A)]^Z}{1 - [G(L; A)]^Z} \quad (159)$$

O conjunto de equações não lineares 151, 152, 155, 156 e 159 deve ser resolvido numericamente. Um procedimento direto para gerar a solução é o seguinte:

- (i) Para um dado valor de A , resolve-se a Equação 159 numericamente para se obter o comprimento efetivo da cadeia L na ausência de interações fora da superfície.
- (ii) Usa-se o valor de L obtido para que se calcule os $\phi_p^{0'}$ s a partir das Equações 152, 155 e 156.
- (iii) Este conjunto dos $\phi_p^{0'}$ s serve como uma estimativa inicial para resolver a Equação 151 numericamente e encontrar as frações superficiais no equilíbrio.
- (iv) As frações superficiais no equilíbrio podem ser usadas para calcular a pressão superficial e outras propriedades termodinâmicas da monocamada.

As propriedades da monocamada dependem das interações entre as porções das cadeias das moléculas anfífilas que estão localizadas acima da superfície. O esquema de cálculo indicado anteriormente requer a especificação da forma destas interações. Para que se obtivesse informações genéricas sobre a equação de estado para a monocamada, utilizou-se um modelo de campo médio para descrever essas interações. Fazendo-se:

$$\overline{U_{MF}} = \frac{1}{2} N_S \sum_{p, p'} g_{p, p'} \Psi_p \Psi_{p'} \quad (160)$$

com:

$$g_{p, p'} = z \epsilon_{MF} \quad (161)$$

onde:

Ψ_p : fração de sítios da rede (fora da superfície) ocupados pelas moléculas com p segmentos localizados na superfície.

$g_{p,p'}$: parâmetro de interação.

z : número de coordenação da rede.

ε_{MF} : parâmetro de interação do campo médio.

A rede externa à superfície tem $Z - 1$ camadas com N_S sítios em cada camada. Portanto é possível escrever-se:

$$\Psi_p = \frac{N_p(Z-p)}{N_S(Z-1)} = \frac{(Z-p)}{(Z-1)p} \phi_p \quad (162)$$

Substituindo-se as Equações 162 e 161 na Equação 160, obtém-se:

$$\overline{U_{MF}} = \frac{1}{2} \sum_p \sum_{p'} \varepsilon_{MF}(p, p') \phi_p \phi_{p'} \quad (163)$$

com:

$$\varepsilon_{MF}(p, p') = z \varepsilon_{MF} \frac{(Z-p)(Z-p')}{(Z-1)^2 pp'} \quad (164)$$

5.3.4- Equação para substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas

Este modelo, o qual foi desenvolvido neste trabalho, é uma adaptação do modelo de Shin et al.^[26,47] para o caso em que as moléculas envolvidas contêm duas caudas hidrofóbicas. Substâncias como os fosfolipídios encaixam-se nessa descrição. A derivação é similar à obtida por Shin et al.^[26,47], porém surgem ligeiras diferenças, principalmente no que diz respeito aos valores dos parâmetros, devidas à presença de uma cauda hidrofóbica adicional.

Novamente, na análise, considera-se o sistema como sendo composto de três regiões distintas: o substrato líquido, a região superficial e o espaço acima da camada superficial. A região superficial contém três componentes: as moléculas do líquido que compõe o substrato (geralmente água), os segmentos das duas cadeias e as “cabeças” das moléculas anfifílicas. Assume-se que todos os componentes têm o mesmo tamanho. A distribuição dos componentes na camada superficial é analisada sob a hipótese que há N_s sítios, sendo que cada um deles pode ser ocupado por somente uma molécula de água (ou outro líquido), um segmento pertencente a uma das cadeias ou a cabeça da molécula anfifílica. Assume-se que a cabeça da cadeia com duas caudas de Z segmentos cada sempre está localizada sobre a superfície, mas que os segmentos remanescentes podem estar localizados sobre a superfície ou no espaço acima dela, sujeitos a ocupação dos sítios e restrições de interação. A distribuição dos segmentos da cadeia sobre e fora da superfície pode ser pensada como uma mistura de diferentes tipos de moléculas de cadeia. A Figura 16 esquematiza essa mistura composta por moléculas, cada uma das quais contém um número diferente de segmentos na superfície.

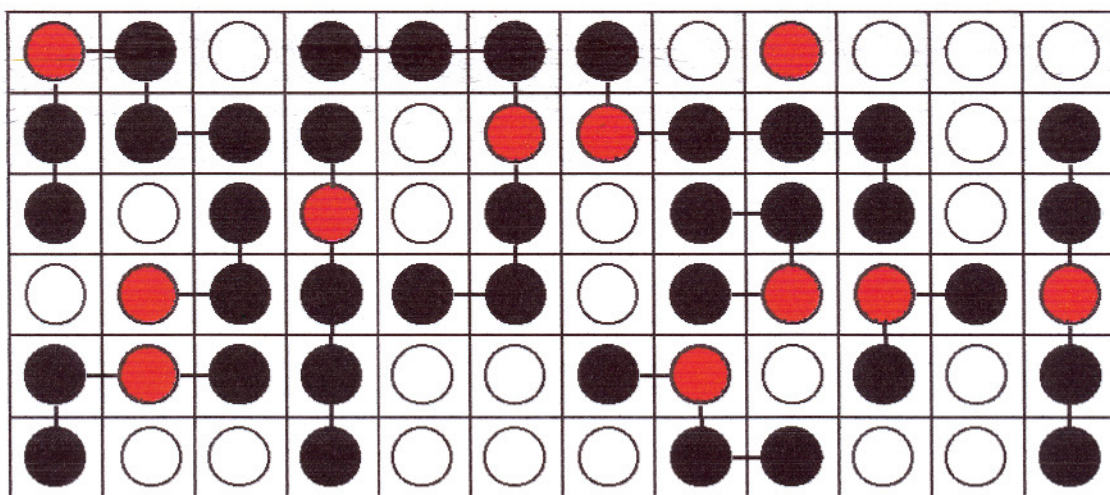


Figura 16- Representação esquemática da superfície conforme descrita pelo modelo para substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas. Na representação, as cabeças hidrofílicas estão representadas pela cor vermelha, os segmentos da cauda hidrofóbica estão na cor preta e as moléculas de água estão na cor branca. Observa-se que para uma dada área superficial, há uma mistura de moléculas, das quais cada uma contém um diferente número de segmentos de cada cauda localizados sobre a superfície.

O raciocínio é análogo ao de Shin et al. Seja N_{pq} o número total de moléculas de cadeia com p segmentos da primeira cauda e q segmentos da segunda localizados na camada superficial e $Z - p - q$ fora dela. Como a camada superficial tem N_s sítios na rede:

$$\sum_{p=0}^Z \sum_{q=0}^Z (p+q+1)N_{pq} + N_w = N_s \quad (165)$$

onde:

N_w : número de moléculas de água localizadas na camada superficial.

Observa-se que as somas iniciam em $p = q = 0$ já que neste modelo, diferentemente do de Shin et al., a presença da cabeça na superfície não está inclusa nos índices das somas, mas sim no termo $p + q + 1$. Através da hipótese que as moléculas de água e segmentos da cadeia têm a mesma área efetiva, Σ_0 , na região superficial e, denominando-se de Σ a área total da superfície, é válida a relação:

$$\Sigma = \Sigma_0 N_s \quad (166)$$

As frações superficiais dos sítios ocupados pelas moléculas de solvente e de cada uma das diferentes moléculas de cadeia são dadas respectivamente por:

$$\phi_w = \frac{N_w}{N_s} \quad (167a)$$

$$\phi_{pq} = \frac{(p+q+1)N_{pq}}{N_s} \quad (167b)$$

Observa-se novamente que o coeficiente do termo N_{pq} na Equação 165 é $(p + q + 1)$ para computar-se a cabeça hidrofílica.

A área por molécula, A , é dada pela relação:

$$A = \frac{\sum_{p=0}^Z \sum_{q=0}^Z N_{pq}}{\sum_{p=0}^Z \sum_{q=0}^Z \phi_{pq}} = \frac{\Sigma_0}{\sum_{p=0}^Z \sum_{q=0}^Z \phi_{pq}} \quad (168)$$

Vale a pena mencionar que a presença de duas caudas hidrofóbicas ao invés de apenas uma, aumenta de forma significativa o número de diferentes moléculas e de segmentos localizados sobre a superfície. Dessa forma, a densidade de moléculas na superfície aumenta e, portanto, o valor da área de cada sítio Σ_0 , deve ser menor nesse modelo em relação ao de Shin et al. para que a condição de normalização expressa pela Equação 165 seja satisfeita.

A energia livre de Helmholtz do sistema de moléculas de cadeia pode ser representada através da soma de três termos:

- (i) A energia livre da mistura das moléculas de água e de cadeia, $\overline{F_{mix}}$.
- (ii) A energia livre de interação na camada superficial, $\overline{F_{in}}$.
- (iii) A energia livre de interação acima da camada superficial, $\overline{F_{out}}$.

Assume-se que a energia livre da mistura das moléculas do líquido suporte e das moléculas de cadeia na camada superficial tem a forma de Flory-Huggins de forma similar à Equação 133:

$$\frac{F_{mix}}{kT} = \overline{F_{mix}} = N_w \ln \phi_w + \sum_{p=0}^Z \sum_{q=0}^Z N_{pq} \ln \phi_{pq} \quad (169)$$

A contribuição (ii) corresponde a uma energia configuracional que surge devido a interações na camada superficial. Na aproximação da solução regular, a energia relativa às configurações das moléculas de cadeia na camada superficial é dada por uma forma análoga à da Equação 134:

$$\overline{F_{in}} = N_s \varepsilon_1 \sum_p \sum_q \phi_{pq} + N_s \chi \phi_w \sum_p \sum_q \phi_{pq} \quad (170)$$

com:

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{2} \frac{(z w_{11} - z^\Sigma w_{ww} + 2 z^\Sigma w_{1w})}{kT} \quad (171a)$$

$$\chi = z \frac{[w_{1w} - \frac{1}{2}(w_{11} + w_{ww})]}{kT} \quad (171b)$$

onde:

w_{ww} : energia de interação entre moléculas de água que são vizinhas mais próximas.

w_{1w} : energia correspondente entre uma molécula de água e um segmento da molécula de cadeia.

w_{11} : energia de interação entre dois segmentos que são vizinhos mais próximos.

z : número de sítios vizinhos mais próximos a qualquer dado sítio na camada superficial.

z^Σ : número de sítios vizinhos mais próximos a qualquer dado sítio no plano adjacente.

k : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

A contribuição (iii) surge das interações entre segmentos da cadeia acima da superfície. Na aproximação do potencial de pares aditivos esta contribuição pode ser escrita na forma geral:

$$\overline{F_{out}} = \frac{1}{2} N_s \sum_{p,q} \sum_{p',q'} \varepsilon(p,q,p',q') \phi_{pq} \phi_{p'q'} \quad (172)$$

Combinando-se as contribuições (i), (ii) e (iii), dadas pelas Equações 169, 170 e 172 respectivamente, a energia livre de Helmholtz total da monocamada pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{F}{kT} = & N_w \ln \phi_w + \sum_p \sum_q N_{pq} \ln \phi_{pq} + N_S \varepsilon_1 \sum_p \sum_q \phi_{pq} + N_S \chi \phi_w \sum_p \sum_q \phi_{pq} + \\ & + \frac{1}{2} N_S \sum_{p,q} \sum_{p',q'} \varepsilon(p,q;p',q') \phi_{pq} \phi_{p'q'} \end{aligned} \quad (173)$$

O potencial químico das moléculas de cadeia com p segmentos da primeira cauda e q segmentos da segunda cauda localizados na camada superficial é dado por:

$$\mu_{pq} = \left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial N_{pq}} \right)_{T, N_S, N_{p'q'} \neq N_{pq}} \quad (174)$$

$$\begin{aligned} \mu_{pq} = & -(p+q+1) \ln(1 - \sum_p \sum_q \phi_{pq}) - (p+q+1) + \ln \phi_{pq} + 1 + (p+q+1) \varepsilon_1 + \\ & + (p+q+1) \chi (1 - 2 \sum_p \sum_q \phi_{pq}) + (p+q+1) \sum_{p'} \sum_{q'} \varepsilon(p,q;p',q') \phi_{p'q'} \end{aligned} \quad (175)$$

com:

$$\bar{F} = \frac{F}{kT} \quad (176)$$

A energia livre de Gibbs pode ser representada em unidades de kT como:

$$\bar{G} = \sum_p \sum_q N_{pq} \bar{\mu}_{pq} \quad (177)$$

$$\begin{aligned} \bar{G} = & -[1 + \ln(1 - \sum_p \sum_q \phi_{pq})] \sum_p \sum_q (p+q+1) N_{pq} + \sum_p \sum_q N_{pq} \ln \phi_{pq} + \\ & + \sum_p \sum_q N_{pq} + \varepsilon_1 \sum_p \sum_q (p+q+1) N_{pq} + G_2 \end{aligned} \quad (178)$$

com:

$$G_2 = \sum_p \sum_q (p+q+1)N_{pq} (1 - 2 \sum_p \sum_q \phi_{pq}) + \sum_p \sum_q (p+q+1)N_{pq} \sum_{p'} \sum_{q'} \varepsilon(p, q, p', q') \phi_{p'q'} \quad (179)$$

Na Equação 178, a energia livre de Gibbs foi subdividida em dois termos por motivos unicamente de espaço. Para o cálculo da pressão superficial, utiliza-se novamente a relação termodinâmica:

$$\pi\Sigma = G - F \quad (180)$$

onde:

Σ : área superficial.

Combinando-se as Equações 173, 179 e 180, obtém-se a equação de estado para a monocamada:

$$\frac{\pi\Sigma_0}{kT} = -\ln(1 - \sum_p \sum_q \phi_{pq}) - \sum_p \sum_q \phi_{pq} + \sum_p \sum_q \left(\frac{\phi_{pq}}{p+q+1} \right) - \chi \left(\sum_p \sum_q \phi_{pq} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_p \sum_q \sum_{p'} \sum_{q'} \varepsilon(p, q, p', q') \phi_{pq} \phi_{p'q'} \quad (181)$$

onde:

π : pressão superficial.

Σ_0 : área de cada sítio.

k : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

ϕ_{pq} : fração de sítios ocupados por moléculas com p segmentos de uma cauda e q segmentos da outra cauda na superfície.

χ : parâmetro de energia.

$\varepsilon(p, q, p', q')$: parâmetro de energia.

A Equação 181 fornece a pressão superficial em termos das frações superficiais ϕ_{pq} . Para se calcular a pressão superficial, é necessário que se conheça as formas de equilíbrio das distribuições moleculares. O estado de equilíbrio da monocamada é obtido a partir da seguinte relação:

$$\overline{\mu_{00}} = \overline{\mu_{01}} = \dots = \overline{\mu_{zz}} = \overline{\mu} \quad (182)$$

Usando-se a Equação 175, obtém-se a relação:

$$\frac{\phi_{pq}}{(p+q+1)} = e^{\overline{\mu'}} f_{pq} \quad (183)$$

com:

$$\overline{\mu'} = \overline{\mu} - 1 \quad (184)$$

$$f_{pq} = \exp\left\{(p+q+1)\left[1 - \varepsilon_1 - \chi\left(1 - 2\sum_p \sum_q \phi_{pq}\right) - \frac{\ln(p+q+1)}{p+q+1} + \ln\left(1 - \sum_p \sum_q \phi_{pq}\right) - \sum_{p'} \sum_{q'} \varepsilon(p, q, p', q') \phi_{p'q'}\right]\right\} \quad (185)$$

A partir da definição de área por molécula:

$$\sum_p \sum_q \frac{\phi_{pq}}{p+q+1} = \frac{\Sigma_0}{A} \quad (186)$$

Substituindo-se esse resultado na Equação 183 obtém-se:

$$\sum_p \sum_q \frac{\phi_{pq}}{p+q+1} = e^{\bar{\mu}} \sum_p \sum_q f_{pq} = \frac{\Sigma_0}{A} \quad (187)$$

$$e^{\bar{\mu}} = \frac{\Sigma_0}{A \sum_p \sum_q f_{pq}} \quad (188)$$

Portanto:

$$\frac{\phi_{pq}}{p+q+1} = \frac{\Sigma_0 f_{pq}}{A \sum_p \sum_q f_{pq}} \quad (189)$$

Como f_{pq} é também uma função dos ϕ_{pq} 's, a Equação 189 deve ser resolvida de forma auto-consistente para fornecer as frações superficiais no equilíbrio.

Considerando-se a situação quando $\varepsilon(p, q; p', q') = 0$, ou seja, sem a interação entre as porções das cadeias anfífilas localizadas fora da superfície. Neste caso, as frações superficiais assumem uma forma mais simples:

$$\frac{\phi_{pq}^0}{p+q+1} = \frac{\Sigma_0 f_{pq}^0}{A \sum_p \sum_q f_{pq}^0} \quad (190)$$

com:

$$f_{pq}^0 = \exp\left\{(p+q+1)\left[\ln\left(1 - \sum_p \sum_q \phi_{pq}\right) + 1 - \varepsilon_1 - \chi\left(1 - 2 \sum_p \sum_q \phi_{pq}\right) - \frac{\ln(p+q+1)}{p+q+1}\right]\right\} \quad (191)$$

Fazendo-se:

$$\sum_p \sum_q \phi_{pq}^0 = \frac{\Sigma_0}{A} \frac{\sum_p \sum_q (p+q+1) f_{pq}^0}{\sum_p \sum_q f_{pq}^0} = L \frac{\Sigma_0}{A} \quad (192)$$

Esta equação define L como o número efetivo de segmentos da cadeia na camada superficial, ou seja, o comprimento efetivo da cadeia adsorvida em unidades de tamanho de segmento. Dada esta definição, é possível escrever-se:

$$f_{pq}^0 = [G(L; A)]^{p+q+1} \quad (193)$$

com:

$$G(L; A) = \exp\left[\left(\ln\left(1 - L \frac{\Sigma_0}{A}\right) + 1 - \varepsilon_1 - \chi\left(1 - 2L \frac{\Sigma_0}{A}\right) - \gamma\right)\right] \quad (194)$$

sendo:

$$\gamma = \frac{1}{(Z+1)^2} \sum_{p=0}^Z \sum_{q=0}^Z \frac{\ln(p+q+1)}{p+q+1} \quad (195)$$

Na Equação 195 γ tem exatamente o mesmo papel que na Equação 156 e todas as considerações feitas naquela equação permanecem válidas aqui.

Substituindo-se a Equação 193 na Equação 192:

$$L = \frac{\sum_p \sum_q (p+q+1) G^{p+q+1}}{\sum_p \sum_q G^{p+q+1}} = G \frac{\partial \ln S_G}{\partial G} \quad (196)$$

com:

$$S_G = \sum_{p=0}^Z \sum_{q=0}^Z [G(L; A)]^{p+q+1} = \frac{G(1-G^Z)}{1-G} \quad (197)$$

Finalmente, L pode ser determinado através da expressão:

$$L = \frac{1}{1-G(L; A)} - \frac{Z[G(L; A)]^Z}{1-[G(L; A)]^Z} \quad (198)$$

O conjunto de Equações não lineares 189, 190, 193, 194 e 198 deve ser resolvido numericamente. Um procedimento direto para gerar a solução é o seguinte:

- (i) Para um dado valor de A , resolve-se a Equação 198 numericamente para se obter o comprimento efetivo da cadeia L na ausência de interações fora da superfície.
- (ii) Usa-se o valor de L obtido para que se calcule os $\phi_p^{0'}$ s a partir das Equações 190, 193 e 194.
- (iii) Este conjunto dos $\phi_p^{0'}$ s serve como uma estimativa inicial para resolver a Equação 189 numericamente e encontrar as frações superficiais no equilíbrio.
- (iv) As frações superficiais no equilíbrio podem ser usadas para calcular a pressão superficial e outras propriedades termodinâmicas da monocamada.

As propriedades da monocamada dependem das interações entre as porções das cadeias das moléculas anfífilas que estão localizadas acima da superfície. O esquema de cálculo indicado anteriormente requer a especificação da forma destas interações. Para que se obtivesse informações genéricas sobre a equação de estado para a monocamada, utilizou-se um modelo de campo médio para descrever essas interações.

$$\overline{U_{MF}} = \frac{1}{2} N_s \sum_{p,q} \sum_{p',q'} g_{p,q,p',q'} \Psi_{pq} \Psi_{p'q'} \quad (199)$$

onde:

Ψ_{pq} : fração de sítios da rede (fora da superfície) ocupados pelas moléculas com p segmentos da primeira cauda e q segmentos da segunda cauda na superfície.

$g_{p,q,p',q'}$: parâmetro de interação.

Neste caso, serão consideradas as interações referentes apenas a caudas de moléculas distintas, ou seja, não serão consideradas interações entre duas caudas provenientes da mesma molécula. A rede externa à superfície tem Z camadas com N_s sítios em cada camada. Portanto é possível escrever-se:

$$\Psi_{pq} = \frac{N_{pq}[2Z - (p + q)]}{N_s 2Z} = \frac{(2Z - p - q)}{2Z(p + q + 1)} \phi_{pq} \quad (200)$$

O parâmetro de interação é dado por $g_{p,q,p',q'} = z\varepsilon_{MF}$, independente de p, q, p' e q' sendo z o número de coordenação da rede e ε_{MF} o parâmetro de interação do campo médio. Logo, obtém-se:

$$\overline{U_{MF}} = \frac{1}{2} \sum_{pq} \sum_{p'q'} \varepsilon_{MF}(p, q, p', q') \phi_{pq} \phi_{p'q'} \quad (201)$$

com:

$$\varepsilon_{MF}(p, q, p', q') = z\varepsilon_{MF} \frac{(2Z - p - q)(2Z - p' - q')}{4Z^2(p + q + 1)(p' + q' + 1)} \quad (202)$$

CAPÍTULO 6- MATERIAIS UTILIZADOS E APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

6.1- Materiais utilizados

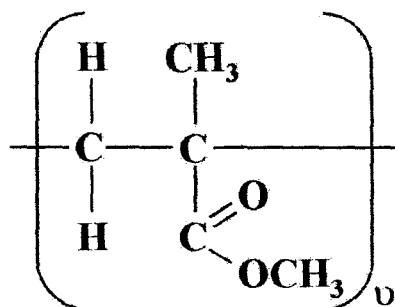
O equipamento usado para a confecção das monocamadas de Langmuir já foi descrito anteriormente na Seção 1.5. O procedimento consiste, essencialmente, de uma compressão isotérmica e lenta (de modo a se manter aproximadamente uma condição de equilíbrio) com a pressão superficial sendo continuamente monitorada durante o processo.

Foram construídas monocamadas com soluções em clorofórmio de três substâncias, a saber:

- (1) Solução de PMMA [Poli(metacrilato de metila)]: Utilizou-se uma solução do polímero PMMA a uma concentração de 0,14 mg/ml.
- (2) Solução de Ácido Araquídico: Utilizou-se uma solução do referido ácido graxo a uma concentração de 1,03 mg/ml.
- (3) Solução de DPPC (Fosfatidilcolina dipalmitoíla): Utilizou-se uma solução do fosfolípido DPPC a uma concentração de 0,475 mg/ml.

A Figura 17 apresenta a fórmula estrutural da unidade monomérica que constitui o PMMA. Para esse polímero, o número de unidades monoméricas é de aproximadamente 3500. A Figura 18 apresenta a fórmula estrutural de uma molécula

de Ácido Araquídico e a Figura 19 apresenta a fórmula estrutural de uma molécula de DPPC. Pela disposição das moléculas, percebe-se o caráter anfifílico das duas substâncias.



Polimetacrilato de metila

Figura 17- Fórmula estrutural do PMMA

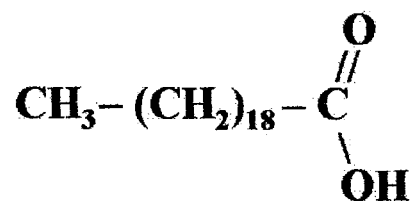


Figura 18- Fórmula estrutural de uma molécula de Ácido Araquídico. Observa-se a presença de uma cauda hidrofóbica.

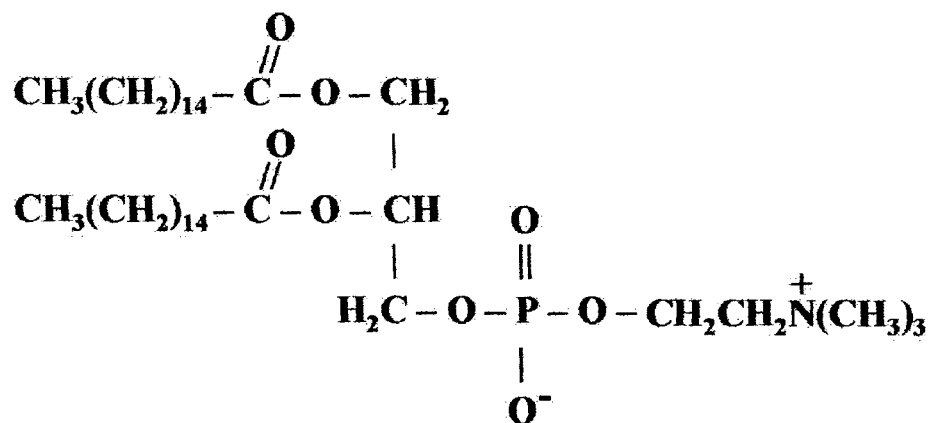


Figura 19- Fórmula estrutural de uma molécula de DPPC. Observa-se a presença de duas caudas hidrofóbicas.

6.2- Resultados para monocamadas de polímeros

Conforme já foi mencionado, o objetivo desta seção é comparar-se a isoterma experimental do PMMA com os modelos de Singer e de Frisch-Simha descritos no Capítulo 5. Como as isotermas dos polímeros não exibem mudanças de inclinação (transições de fase) nítidas, o ajuste de tais curvas através de uma equação de estado é matematicamente mais simples. Porém, ao mesmo tempo, isso torna a descrição física de tais filmes mais complexa, dificultando uma interpretação dos eventos que ocorrem na monocamada durante a compressão.

As Figuras 20 e 21 indicam os resultados experimentais para a monocamada de PMMA, juntamente com os ajustes teóricos fornecidos pelos modelos de Singer e Frisch-Simha, dados pelas Equações 97 e 102 respectivamente.

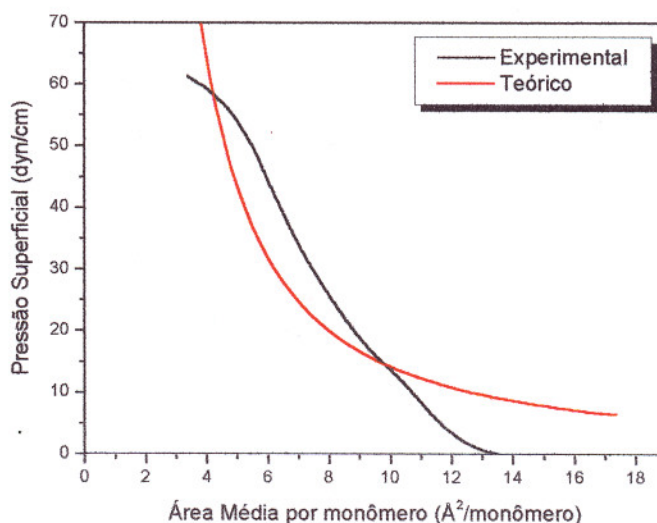


Figura 20- Comparação da isoterma experimental do PMMA com o resultado teórico previsto pelo modelo de Singer.

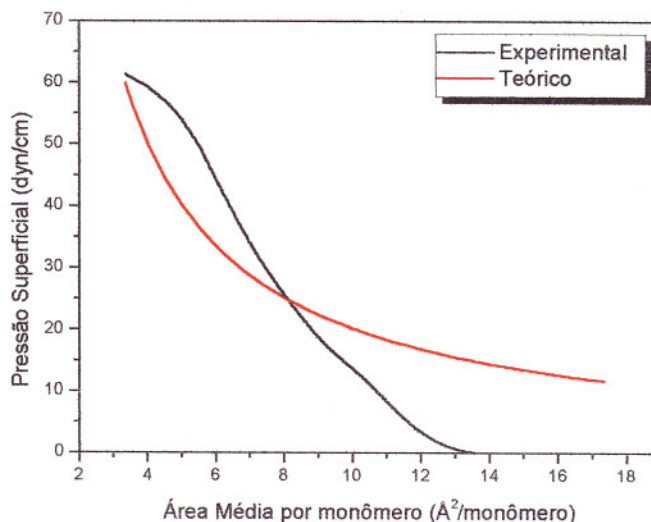


Figura 21- Comparação da isoterma experimental do PMMA com o resultado teórico previsto pelo modelo de Frisch-Simha.

Os ajustes foram feitos através de um procedimento de regressão usando-se o software Origin 6.0. No ajuste feito para a Equação de Singer (Equação 97), o valor de unidades monoméricas para o PMMA é $\nu = 3500$, e os valores obtidos para os demais parâmetros foram:

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi_0 \cong 16000 \text{ dyn/cm} \\ z' \cong 3,70 \\ A_0 \cong 0,40 \text{ Å}^2/\text{monomero} \\ \Sigma_0 \cong 0,026 \text{ Å}^2 \end{array} \right.$$

O valor obtido para a área de cada sítio é muito baixo em relação aos outros modelos conforme poderá ser observado na sequência ao se comparar com os valores fornecidos pelos outros modelos. Isso se justifica porque as moléculas são muito grandes (com 3500 unidades monoméricas cada uma) e para que as várias moléculas possam ocupar todos os sítios é necessário que a área de cada sítio seja muito pequena.

No caso do modelo de Frisch-Simha, dado pela Equação 102, os valores obtidos para os parâmetros são:

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi_0 \cong 280000 \text{ dyn/cm} \\ \nu \cong 2700 \text{ monômeros} \\ z \cong 10 \\ \Sigma_0 \cong 10 \text{ \AA}^2 \end{array} \right.$$

Pode-se notar que o modelo de Frisch-Simha fornece um valor maior para a área de cada sítio. Este resultado era esperado já que devido à possibilidade de unidades monoméricas não permanecerem na superfície, este modelo prevê a presença de uma menor densidade de monômeros na superfície, o que implica em uma maior área disponível para cada molécula localizada na mesma.

Uma comparação das Figuras 20 e 21 mostra que apesar das diferentes teorias de solução usadas na dedução das duas equações, o ajuste de ambas à isoterma do PMMA é semelhante e, nesse caso não se pode dizer que uma teoria é superior ou inferior em relação à outra.

6.3- Resultados para monocamadas de substâncias anfífilas com uma cauda hidrofóbica

Nesta seção pretende-se comparar a isoterma experimental do Ácido Araquídico com o modelo de Gaines, com o modelo de gás bidimensional de Mafé et al. e com o modelo de rede de Mafé. O modelo de Shin et al. devido a sua complexidade será examinado em detalhe na próxima seção. As Figuras 22, 23 e 24 apresentam os ajustes obtidos através do modelo de gás bidimensional de Mafé et al, do modelo de rede de Mafé et al. e do modelo de Gaines, dados pelas Equações 127, 117 e 128, respectivamente.

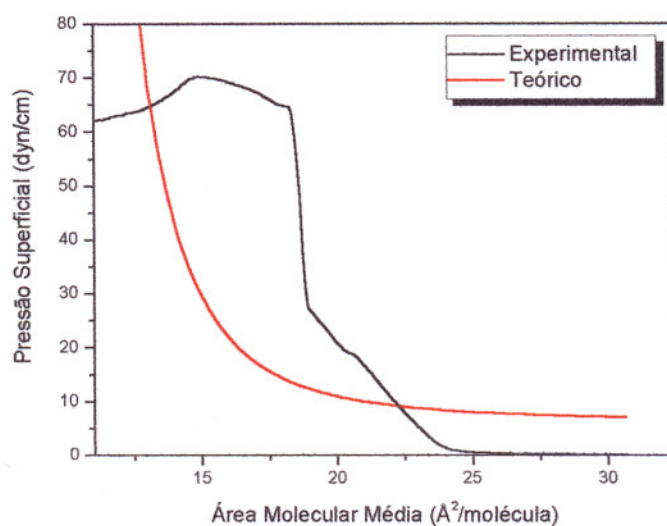


Figura 22- Comparação da isoterma experimental do Ácido Araquídico com o resultado teórico previsto pelo modelo de gás bidimensional de Mafé et al.

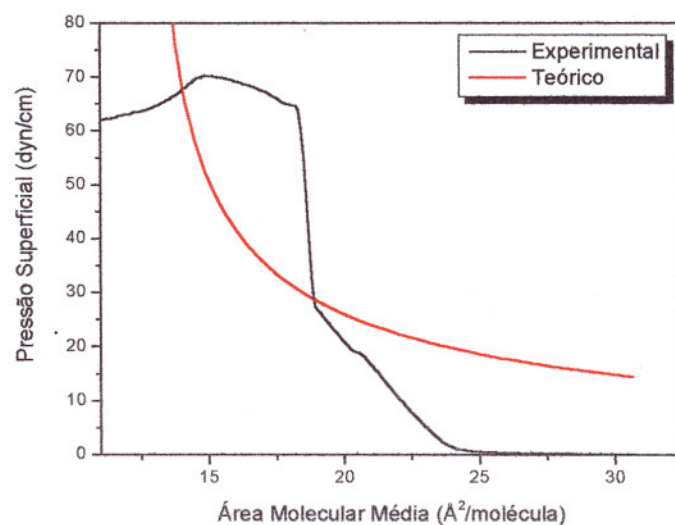


Figura 23- Comparação da isoterma experimental do Ácido Araquídico com o resultado teórico previsto pelo modelo de rede de Mafé et al.

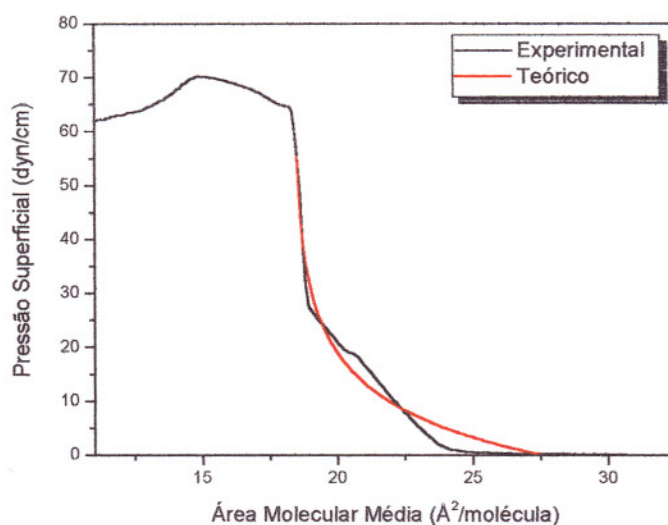


Figura 24- Comparação da isoterma experimental do Ácido Araquídico com o resultado teórico previsto pelo modelo de Gaines.

Novamente os ajustes foram feitos através de um procedimento de regressão usando-se o software Origin 6.0. No ajuste feito com o modelo de gás bidimensional de Mafé et al., Equação 127, os parâmetros obtidos foram:

$$\left\{ \begin{array}{l} A_{ex} \cong 10 \text{ \AA}^2 / \text{molécula} \\ u_0 \cong 6kT \end{array} \right.$$

Os parâmetros obtidos com o ajuste da Equação 117 relativa ao modelo de rede de Mafé são:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Sigma_0 \cong 13 \text{ \AA}^2 \\ z \cong 2 \\ \Delta w \cong 0.2kT \end{array} \right.$$

Os ajustes proporcionados pelos modelos não se adaptam bem às isotermas experimentais. Tal acontecimento evidencia a simplicidade dos modelos, os quais se ajustam melhor, a nível qualitativo, apenas às regiões de baixas concentrações

superficiais. O maior mérito de ambos é prever corretamente as ordens de grandeza dos parâmetros moleculares envolvidos.

Para a Equação de Gaines, (Equação 128), os parâmetros obtidos foram:

$$\begin{cases} w_1 \cong 35 \text{Å}^2 \\ w_2 \cong 19 \text{Å}^2 \\ f_1^s \cong 4.8 \end{cases}$$

A Equação de Gaines, conforme pode ser visualizado na Figura 24, se ajustou bem à isoterma experimental do Ácido Araquídico. Nota-se que o ajuste resultou numa área ocupada por uma molécula de solvente maior que a área ocupada por uma molécula de Ácido Araquídico. Este resultado não está correto, já que cada molécula de Ácido Araquídico consiste de 20 segmentos e seria esperado que tais moléculas ocupassem uma área maior em relação à água. De qualquer forma, essa equação foi a única que conseguiu reproduzir aproximadamente a isoterma experimental. Uma observação importante sobre a Equação de Gaines é que ela se utiliza de uma abordagem puramente termodinâmica, não assumindo nenhum modelo da camada superficial. Embora através dessa análise não seja possível a derivação de nenhuma informação sobre as interações moleculares específicas, ela é uma ferramenta útil com a qual modelos moleculares podem ser comparados.

6.4- Resultados obtidos pelo modelo de Shin et al.

A equação obtida pelo modelo de Shin et al, Equação 143, por não conter uma dependência explícita da pressão superficial com a área molecular média não possibilita que seja feito um procedimento de regressão de forma semelhante aos modelos anteriores. Conforme já foi discutido na Seção 5.3.3, para se obter valores da pressão superficial deve-se estabelecer antecipadamente os valores dos parâmetros z , Σ_0 , χ e ε_1 , e, para cada valor individual da área molecular calcular-se as frações ϕ_p 's. A partir destas calcula-se a pressão superficial.

Dessa forma, para esse modelo, o ajuste é feito de forma empírica alterando-se os parâmetros até o momento que o valor teórico da pressão superficial se iguale com o experimental já conhecido para uma dada área molecular. Na sequência, utiliza-se os valores obtidos dos parâmetros, pelo processo descrito acima, para a determinação dos demais pontos da curva. Esse procedimento foi feito através de um programa usando-se o software Mathcad 2000. A listagem de tal programa encontra-se no Apêndice C. Este procedimento é muito tedioso e gera um certo prejuízo em relação à regressão, já que não são feitas iterações para se gerar um ajuste ótimo para as isotermas experimentais. A Figura 25 apresenta o ajuste obtido com o modelo de Shin et al. para valores previamente estabelecidos dos parâmetros.

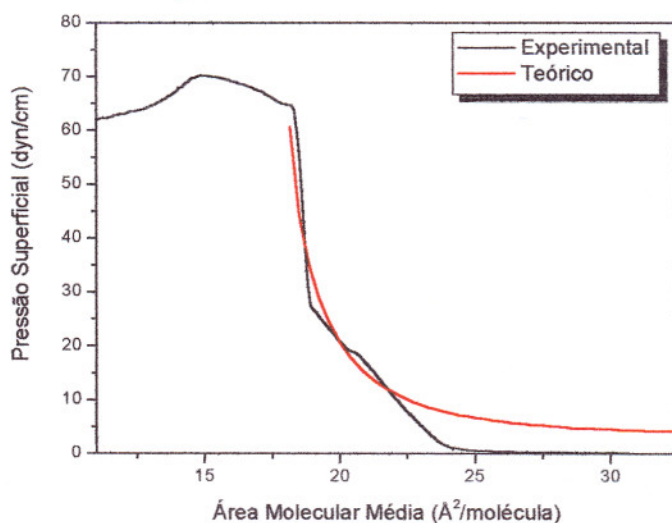


Figura 25- Comparação da isoterma experimental do Ácido Araquídico com o resultado teórico previsto pelo modelo de Shin et al.

Os valores adotados dos parâmetros foram:

$$\left\{ \begin{array}{l} z = 4 \\ \varepsilon_{MF} = -1,2 \\ \chi = -0.85 \\ \Sigma_0 = 3.5 \text{ \AA}^2 \end{array} \right.$$

Por questões de escala, toda a Equação 143 foi multiplicada pelo fator 0,17 no ajuste representado no gráfico da Figura 25. Nota-se que com os parâmetros adotados, o gráfico não exhibe transições de fase representadas por mudanças abruptas na inclinação. Isso se deve à dificuldade já mencionada de ajustar os parâmetros com os dados experimentais, já que para que o ajuste fosse satisfatório, tais transições tiveram que ser sacrificadas. O maior mérito do modelo é a previsão qualitativa de tais transições, conforme pode ser observado na Figura 26 para uma substância anfifílica de uma molécula hipotética consistindo de 10 segmentos.

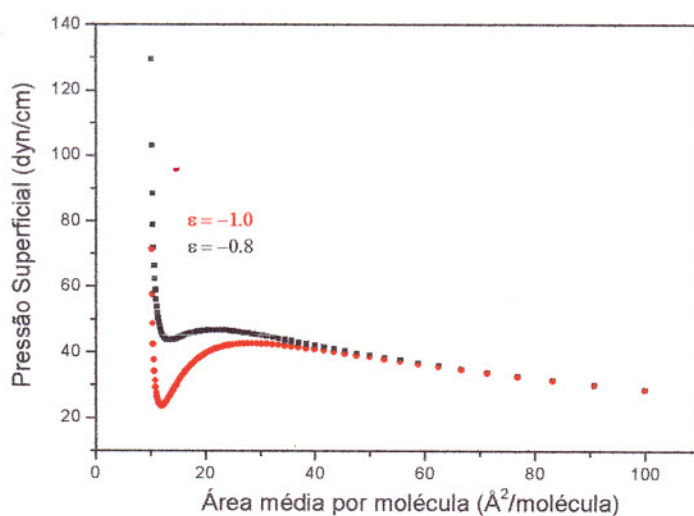


Figura 26- Isotermas teóricas previstas pela Equação de Shin et al. para uma substância anfifílica com uma cauda hidrofóbica ($Z = 10$). Nota-se que à medida que se aumenta o valor do parâmetro ϵ_{MF} , começam a aparecer transições de fase, as quais estão representadas por loops de van der Waals.

Além das transições de fase, é possível inferir-se outra informação útil a partir do modelo de Shin et al., conforme mostra o gráfico da Figura 27 que contém as curvas das frações dos sítios ocupados pelas moléculas com p segmentos localizados sobre a superfície para $Z = 10$. Observa-se na figura que no início do processo de compressão, quando a área molecular média é grande, há uma grande quantidade de sítios ocupados por moléculas de solvente e uma distribuição mais ou menos equilibrada dos demais sítios entre as frações ϕ_p 's. Isto evidencia que as moléculas anfifílicas estão relativamente afastadas e reforça a interpretação de que esta região constitui uma fase gasosa.

Na seqüência, observa-se que conforme a área vai sendo diminuída, nota-se uma gradual diminuição da fração de sítios ocupados por moléculas de solvente e um aumento dos ϕ_p 's indicando que as moléculas começam a se aproximar e interagir, ou seja, há uma transição de fase de gás para líquido-expandido. Uma diminuição maior da área gera uma diminuição mais acentuada da fração de sítios ocupados por moléculas de solvente e um acréscimo maior dos ϕ_p 's. Este aumento é mais acentuado para valores pequenos de p , o que indica que as caudas hidrofóbicas começam a se erguer, indicando uma transição para a fase líquida-condensada.. Em um certo momento, nota-se que todas as frações de sítios ocupados pelas moléculas anfifílicas começam a diminuir, exceto para $p = 1$ que começa a crescer muito rapidamente, o que pode ser interpretado como uma transição de fase para uma nova fase onde todos os segmentos estarão erguidos ordenadamente, indicando o surgimento de uma fase sólida.

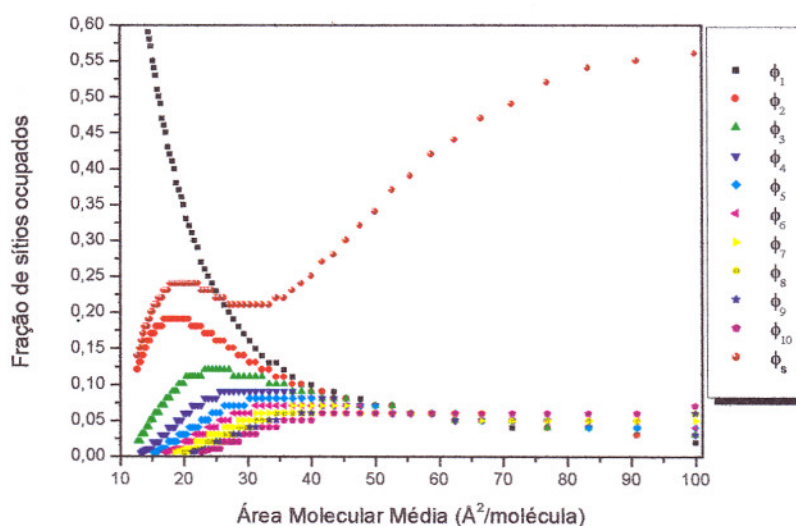


Figura 27- Variação das frações de sítios ocupados com a área molecular média para uma cadeia com $Z=10$. Cada variável ϕ_p representa a fração de sítios ocupados por uma molécula com p segmentos localizados sobre a superfície e a variável ϕ_s representa a fração de sítios ocupados por moléculas de solvente.

6.5- Resultados para monocamadas de substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas

Como não há nenhum modelo na literatura para substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas, optou-se por ajustar as isotermas experimentais do DPPC com os modelos da seção anterior para verificar se há uma diferença significativa entre as isotermas de substâncias com uma e duas caudas hidrofóbicas. As Figuras 28, 29 e 30 apresentam os resultados obtidos com os ajustes da isoterma experimental do DPPC com os modelos de: gás bidimensional de Mafé et al. (Equação 127), rede de Mafé et al. (Equação 117) e de Gaines (Equação 128).

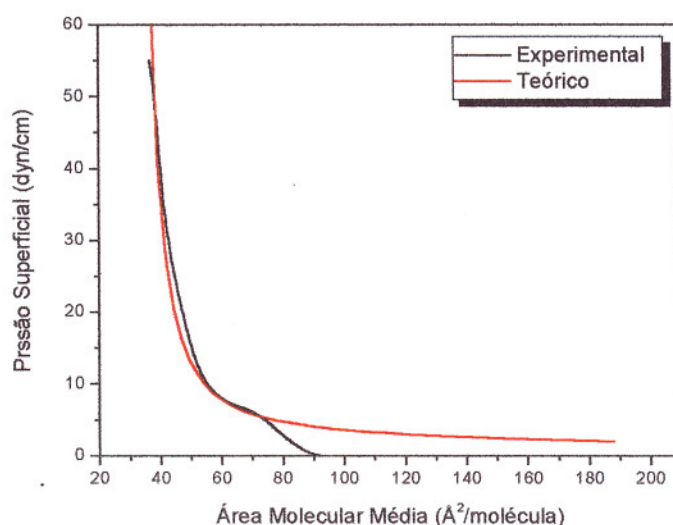


Figura 28- Comparação da isoterma experimental do DPPC com o resultado teórico previsto pelo modelo de gás bidimensional de Mafé et al.

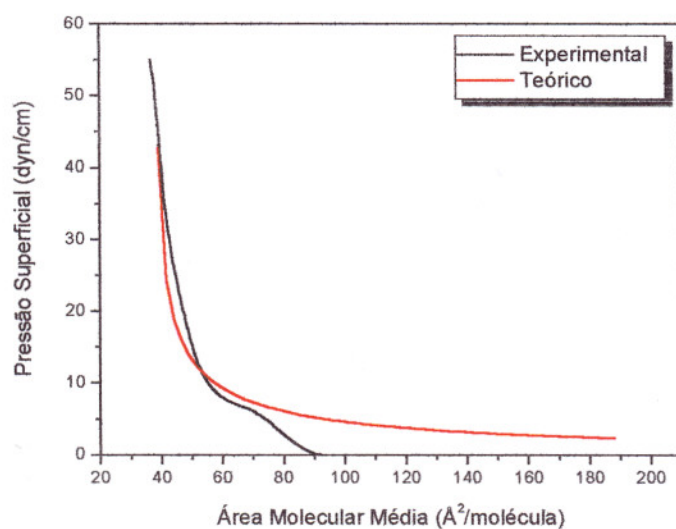


Figura 29- Comparação da isoterma experimental do DPPC com o resultado teórico previsto pelo modelo de rede de Mafé et al.

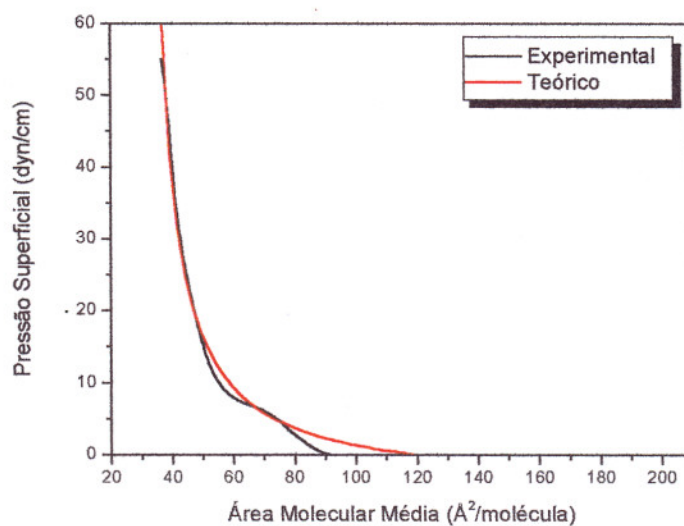


Figura 30- Comparação da isoterma experimental do DPPC com o resultado teórico previsto pelo modelo de Gaines.

Os valores obtidos para os parâmetros são:

- Modelo de gás bidimensional de Mafé et al:

$$\begin{cases} A_{ex} \cong 32\text{\AA}^2 \\ u_0 \cong 4kT \end{cases}$$

- Modelo de rede de Mafé et al:

$$\begin{cases} \Sigma_0 \cong 39\text{\AA}^2 \\ \Delta w \cong 0.4kT \\ z \cong 2 \end{cases}$$

- Modelo de Gaines:

$$\begin{cases} w_1 \cong 2\text{\AA}^2 \\ w_2 \cong 31\text{\AA}^2 \\ f_1^s \cong 1 \end{cases}$$

Observa-se pelas Figuras 28, 29 e 30 que os ajustes das curvas foram melhores para o DPPC do que para o Ácido Araquídico. Uma possível razão para tal evento é que a isoterma do DPPC é mais suave, ou seja, a transição de fase é menos abrupta em relação ao Ácido Araquídico. Dessa forma, o ajuste da isoterma do DPPC é mais fácil de ser obtido. Pode-se dizer que os três modelos apresentaram uma performance semelhante. Novamente não se observam transições de fase nas curvas teóricas. Os parâmetros para os dois modelos de Mafé et al. são similares aos obtidos para o Ácido Araquídico e, dessa forma, a ordem de grandeza dos mesmos é satisfatória. No caso do modelo de Gaines, os resultados estão mais adequados, já que a área de cada molécula DPPC é bem superior em relação à área ocupada por cada molécula de água.

6.6- Resultados obtidos pelo modelo para substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas

Para a obtenção da pressão superficial neste modelo ocorre o mesmo problema já mencionado no modelo de Shin et al., ou seja, não é possível resolver-se iterativamente a equação. Por esta razão, os valores da pressão devem ser gerados ponto a ponto de forma que o ajuste seja feito empiricamente até que a curva obtida fique próxima da experimental. Aqui aparecem complicações de ordem prática, já que a molécula de DPPC apresenta duas caudas hidrofóbicas com 15 segmentos cada. Nesse caso, mesmo levando-se em conta que $\phi_{pq} = \phi_{qp}$, para quaisquer valores de p e q , o número de variáveis no problema é muito grande, havendo 136 diferentes frações superficiais ϕ_{pq} 's. Esta situação torna inviável a solução numérica de tal problema. Dessa forma, a não ser que a substância tenha duas caudas hidrofóbicas muito pequenas, não é possível ajustar-se a isoterma de tal substância segundo este procedimento.

Uma alternativa ao problema é agrupar-se segmentos adjacentes como pertencentes a um único sítio de forma que o número de variáveis e de equações a ser resolvido não seja muito grande. Optou-se por resolver o problema para $Z = 3$, o que implica na resolução de um sistema de 10 equações a 10 incógnitas. Não foi possível um ajuste quantitativo dos dados experimentais, mas conseguiu-se reproduzir de forma qualitativa as transições de fase desejadas. As isotermas teóricas obtidas com esse procedimento estão representadas na Figura 31.

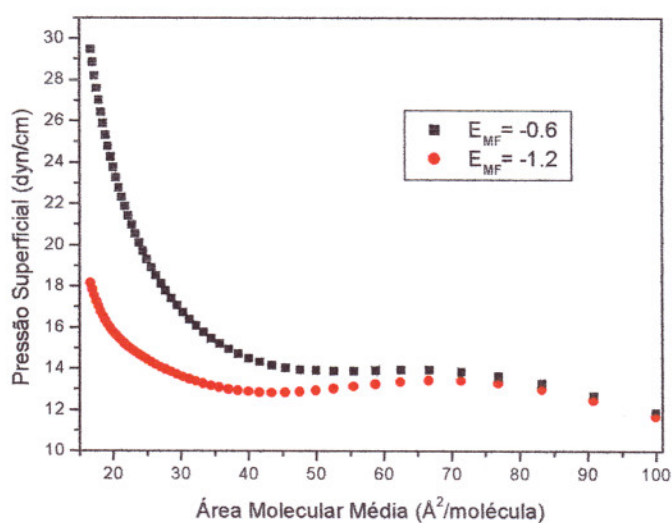


Figura 31- Isothermas teóricas obtidas através da equação para substâncias anfifílicas com duas caudas hidrofóbicas desenvolvida neste trabalho. Nota-se que conforme o parâmetro de interação aumenta em valor absoluto se evidencia uma transição de fase, conforme pode ser visualizado para $E_{MF} = -1,2$.

Nota-se que conforme o valor do parâmetro de interação do campo médio aumenta em valor absoluto, surge uma transição de fase representada por um pequeno loop de van der Waals nas isothermas.

CAPÍTULO 7- CONCLUSÕES

A aplicação de equações de estado para a reprodução das isotermas de pressão superficial em função da área molecular média foi amplamente estudada neste trabalho. Diferentes hipóteses e aproximações físicas foram empregadas na análise de cada modelo. Tal análise permitiu concluir que na maioria dos casos é possível conseguir um ajuste qualitativo bastante razoável das isotermas experimentais, porém é muito difícil a obtenção de um ajuste quantitativo que inclua as transições de fase observadas experimentalmente. Embora existam modelos um pouco mais elaborados como o de Shin et al.^[26], um ajuste quantitativo preciso ainda não está disponível.

Entretanto, os vários modelos permitem a elucidação de alguns aspectos apresentados pelas isotermas, como por exemplo, a obtenção de informações sobre os fenômenos físicos que estão por trás das transições de fase. Um desses fenômenos é o ordenamento das cadeias que ocorre conforme a compressão é realizada. Uma falha comum a todos os modelos é que, na prática, os valores adotados para os parâmetros são escolhidos mais em função do ajuste da curva experimental do que seu significado físico real. Apesar dessa falha, as ordens de grandeza obtidas para os parâmetros não são discordantes do esperado.

Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- No caso das monocamadas de polímeros, devido ao grande tamanho das cadeias e à complexidade do problema, encontram-se na literatura poucos modelos físicos que abordem tal problema. Desta forma, uma sugestão para um trabalho futuro seria uma modelagem mais elaborada que inclua o dobramento da cadeia na direção do volume tridimensional do líquido suporte e também no ar. A

abordagem estabelecida por Frisch & Simha^[39] aborda essa situação de forma simplificada.

- Incluir-se nos modelos a influência da temperatura nas interações moleculares de forma a reproduzir a diferença nas isotermas conforme a temperatura é variada.
- Estudar o papel desempenhado pelos ácidos graxos ao serem adicionados às monocamadas de polímeros, incluindo aí a construção de modelos que incluam a mistura entre polímero e surfatante.
- Desenvolver modelos teóricos para monocamadas de materiais constituídos por poucas unidades monoméricas (oligômeros) e estudar sua diferença em relação às monocamadas de polímeros e de substâncias anfifílicas.
- Estabelecer modelos que procurem reproduzir as isotermas experimentais que tenham o mínimo de parâmetros possíveis.
- Uso de computadores ou métodos numéricos mais eficientes que permitam uma resolução rápida e precisa dos sistemas de equações que surgem no modelo de Shin et al.^[26,47].
- Aplicação de métodos de simulação e dinâmica molecular e comparação dos mesmos com os usados neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MYERS, D. *Surfaces, interfaces, and colloids: principles and applications*. VCH Publishers, 1990.
- [2] MYERS, D. *Surfactant science and technology*. 2.ed. VCH Publishers, 1992.
- [3] DeHOFF, R.T. *Thermodynamics in materials science*. McGraw-Hill, 1993.
- [4] LU, J.R.; THOMAS, R.K.; PENFOLD, J. Surfactant layers at the air/water interface: structure and composition. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.84, p.143-304, 2000.
- [5] SANCHEZ, M.I.M. *Interação de moléculas biologicamente ativas com filmes de Langmuir de fosfolípidios*. São Carlos, 2000. 115p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [6] OLIVEIRA JR., O.N. *Electrical properties of Langmuir monolayers and deposited Langmuir-Blodgett films*. Bangor, Reino Unido, 1990. 138p. Tese (Doutorado) – School of Electronic Engineering Science, University of Wales.
- [7] CHERRY, B.W. *Polymer surfaces*. Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
- [8] GAINES JR., G.L. On the history of Langmuir-Blodgett films. *Thin Films Science and Technology*, n.3, p.ix-xiii, 1982. / Proceedings of the First International Conference on Langmuir-Blodgett Films, Gt. Britain, 1982.
- [9] CONSTANTINO, C.J.L. *Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB) de ligninas*. São Carlos, 1999. 171p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [10] KNOBLER, C.M. Recent developments in the study of monolayers at the air-water interface. *Advances in Chemical Physics*. v.77, p.397-449, 1990.
- [11] ROBERTS, G. *Langmuir-Blodgett films*. Plenum Press, New York, 1990.
- [12] HARKINS, W.D. *The physical chemistry of surface films*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 1954.

- [13] BARET, J.F.; HASMONAY, H.; FIRPO, J.L.; DUPIN, J.J.; DUPEYRAT, M. The different types of isotherm exhibited by insoluble fatty acid monolayers: a theoretical interpretation of phase transitions in the condensed state. *Chemistry and Physics of Lipids*, v.30, p.177-187, 1982.
- [14] LEPORATTI, S.; BREZESINSKI, H.; MÖHWALD, H. Coexistence of phases in monolayers of branched-chain phospholipids investigated by scanning force microscopy. *Colloids and Surfaces*, v.161, p.159-171, 2000.
- [15] KAJIYAMA, T.; TANAKA, K.; GE, S.R.; TAKAHARA, A. Morphology and mechanical properties of polymer surfaces via scanning force microscopy. *Progress in Surface Science*, v.52, n.1, p.1-52, 1996.
- [16] MÖWALD, H. Surfactant layers at water surfaces. *Reports Prog. Physics*, v.56, p.653-685, 1993.
- [17] ATKINS, P.W. *Physical chemistry*. 5.ed. Oxford University Press, 1994.
- [18] TESTER, J.W.; MODELL, M. *Thermodynamics and its applications*. 3.ed. Prentice Hall PTR, New Jersey, 1996.
- [19] ISRAELACHVILI, J.N. *Intermolecular and surface forces*. 2.ed. Academic Press Limited, 1991.
- [20] HILL, T. *An introduction to statistical thermodynamics*. Addison-Wesley Publishing Company, 1960.
- [21] EBERHART, J.G. The many faces of van der Waals's equation of state. *Journal of Chemical Education*, v.66, n.11, p.906-909, 1989.
- [22] OTT, J.B.; GOATES, J.R.; HALL JR, H.T. Comparisons of equations of state in effectively describing PVT relations. *Journal of Chemical Education*, v.48, n.8, p.515-517, 1971.
- [23] POTTIGER, M.T.; LAURENCE, R.L. The P-V-T behavior of polymeric liquids represented by the Sanchez-Lacombe equation of state. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v.22, p.903-907, 1984.
- [24] LEMONS, D.S.; LUND, C.M. Thermodynamics of high-temperature, Mie-Grüneisen solids. *American J. Phys.*, v.67, n.12, p. 1105-1108, dez., 1999.
- [25] BURSHTAIN, A.I. *Introduction to thermodynamics and kinetic theory of matter*. John Wiley & Sons, 1996.

- [26] SHIN, S.; WANG, Z.G.; RICE, S.A. An interpretation of the multiple fluid-fluid transitions in liquid supported amphiphile monolayers. *Journal of Chemical Physics*, v.92, n.2, p.1427-1434, jan., 1990.
- [27] DAVIS, T. *Statistical mechanics of phases, interfaces, and thin films*. VCH Publishers, 1996.
- [28] GUGGENHEIM, E.A. *Thermodynamics; an advanced treatment for chemists and physicists*. Interscience, 1957.
- [29] DE GENNES, P.G. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [30] KURATA, M. *Thermodynamics of polymer solutions*. Harwood Academic Publishers, 1982.
- [31] SINGER, S.J. Note on an equation of state for linear macromolecules in monolayers. *Journal of Chemical Physics*, v.16, n.9, set., 1948.
- [32] FLORY, P.J. Thermodynamics of high polymer solutions. *Journal of Chemical Physics*, v.10, p.51-61, 1942.
- [33] HUGGINS, M.L. Some properties of solutions of long-chain compounds. *Journal of Physical Chemistry*, v.46, p.151-158, 1942.
- [34] DIJK, M.A; WAKKER, A. *Concepts of polymer thermodynamics*. Technomic Publishing, 1997.
- [35] FUJITA, H. *Polymer solutions*. Elsevier Science, 1990.
- [36] YAMAKAWA, H. *Modern theory of polymer solutions*. Harper and Row, New York, 1971.
- [37] MILLER, A.R. *Theory of solutions of high polymers*. Oxford University Press, New York, 1948.
- [38] HUGGINS, M.L. Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds. *Annals of The New York Academy of Science*, v.43, p.1-32, 1942.
- [39] FRISCH, H.L.; SIMHA, R. Statistical mechanics of flexible high polymers at surfaces. *Journal of Chemical Physics*, v.27, n.3, p.702-706, set., 1957.

- [40] FOWLER, R.H.; GUGGENHEIM, E.A. *Statistical thermodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1939.
- [41] MAFÉ, S.; MANZANARES, J.A.; KONTTURI, K. Phospholipid monolayers at water/oil interfaces: theoretical modelling of surface pressure-molecular area isotherms. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.457, p.155-162, 1998.
- [42] ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces*. Wiley, New York, 1967.
- [43] REIF, F. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Mc-Graw-Hill, New York, 1962.
- [44] FORNÉS, J.A. Lateral interactions in the low-density region of lipid monolayers. *Langmuir*, v.13, p.2779-2783, 1997.
- [45] GAINES JR., G.L. The thermodynamic equation of state for insoluble monolayers. I. Uncharged films. *Journal of Chemical Physics*, v.69, n.2, p.924-930, jul., 1978.
- [46] LUCASSEN-REYNDERS, E.H. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.42, p.554, 1973.
- [47] SHIN, S.; RICE, S.A. The influence of the structure of the surface of liquid on the properties of a supported monolayer. *Journal of Chemical Physics*, v.93, n.7, p.5247-5256, out., 1990.
- [48] DEFAY, R.; PRIGOGINE, I.; BELLEMANS, A.; EVERETT, H. *Surface tension and adsorption*. Longmans, 1966.

APÊNDICE A

Demonstração das equações 12 e 13^[18]

A derivação a seguir será feita apenas para gases. No caso de líquidos, a mesma requer ligeiras modificações, já que se trata de sistemas mais complicados. Seja um sistema composto de um número muito grande de partículas puntuais, N . O estado instantâneo de tal sistema é definido classicamente em termos dos vetores posição e momentum de todas as N partículas.

Cada vetor posição r_i e vetor momento p_i tem três componentes em coordenadas cartesianas, as quais podem ser representadas por:

$$r_i = [x_i, y_i, z_i] \quad (\text{A1})$$

e

$$p_i = [p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}] \quad (\text{A2})$$

onde:

r_i : vetor posição da partícula i .

x_i : componente x da posição da partícula i .

y_i : componente y da posição da partícula i .

z_i : componente z da posição da partícula i .

p_i : vetor momentum da partícula i .

p_{xi} : componente x do momentum da partícula i .

p_{yi} : componente y do momentum da partícula i .

p_{zi} : componente z do momentum da partícula i .

Este espaço $6-N$ dimensional define um estado para o sistema de N partículas num conjunto de coordenadas de referência para os vetores posição e momentum de

cada partícula (ou molécula) no sistema. Este conjunto é denominado de espaço de fases.

Dado tempo suficiente, uma partícula (ou molécula) definida pelos vetores posição e momentum ocupará todas as posições no espaço de fases com uma distribuição de probabilidades particular. Para que a forma funcional desta distribuição de probabilidades seja deduzida usa-se o conceito de ensemble, através do qual, ao invés de considerar-se um sistema simples evoluindo no tempo através de um conjunto de estados no espaço de fases, considera-se o mesmo como uma reunião de um número infinito de réplicas exatas do sistema, cada uma possuindo sua própria distribuição de micro-estados permitidos r_i, p_i para $i = 1, \dots, N$ sujeitos a restrições termodinâmicas macroscópicas impostas ao sistema de N partículas original. O estado dessas réplicas exatas define a distribuição de probabilidades.

Há diferentes tipos de ensembles que correspondem a diferentes restrições termodinâmicas macroscópicas. Alguns dos mais importantes são:

- (1) microcanônico: sistema fechado, isolado com E, V e N constantes.
- (2) canônico: sistema fechado, isotérmico com T, V e N constantes.
- (3) grand canônico: sistema aberto com T, V e μ_i constantes.
- (4) isotérmico/ isobárico: sistema fechado com T, P e N constantes.

Nas definições acima, E é a energia do sistema, V é o volume do sistema, N é o número de partículas do sistema, T é a temperatura do sistema, P é a pressão do sistema e μ_i é o potencial químico de cada partícula do sistema.

A função densidade de probabilidades P_N para um dado ensemble de N partículas no equilíbrio é independente do tempo. A probabilidade de se encontrar o sistema em uma região particular de um espaço de fases $6-N$ dimensional na vizinhança de $(r_1, r_2, \dots, r_N, p_1, p_2, \dots, p_N)$ pode ser escrita como:

$$P_N(r^N, p^N) dr^N dp^N \quad (\text{A3})$$

onde:

r^N : vetor correspondente à posição das N partículas.

p^N : vetor correspondente ao momentum das N partículas.

Dado que um ensemble é um conjunto de micro-estados possíveis que representam a evolução temporal do sistema, é possível introduzir-se a hipótese ergódica, que é muito importante em mecânica estatística, a qual iguala a média temporal com a média do ensemble. Outro postulado básico, conhecido como postulado de probabilidades iguais a priori, afirma que em um sistema fechado, isolado com E , V e N constantes em equilíbrio termodinâmico, todos estados microscópicos a nível molecular são igualmente prováveis de ocorrer.

Através do ensemble canônico é possível derivar-se uma série de resultados importantes. Ele corresponde a um conjunto de condições comumente encontradas onde o sistema está a V e N constantes e é mantido à temperatura constante através de interações com um reservatório de calor muito grande. Efetivamente, a combinação do ensemble canônico e o reservatório de calor constituem o equivalente ao ensemble microcanônico com E , V e N constantes. A distribuição de probabilidades para os estados no ensemble canônico é dada por:

$$P_N(E_i) = a \exp(-\beta E_i) \quad (\text{A4})$$

com:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (\text{A5})$$

onde:

a : parâmetro.

k : constante de Boltzmann.

T : temperatura.

E_i : energia do i -ésimo estado.

$P_N(E_i)$: distribuição de probabilidades para a energia do i -ésimo estado.

O termo a pode ser considerado um fator de normalização que representa a soma sobre todos os estados possíveis da distribuição dada na equação anterior. Seu valor pode ser expresso pela relação:

$$a = \frac{1}{\sum_i \exp(-\beta E_i)} \quad (\text{A6})$$

O recíproco deste fator de normalização é conhecido como função partição. Desta forma, a função partição canônica é definida por:

$$Q_N = \sum_i \exp(-\beta E_i) \quad (\text{A7})$$

onde:

Q_N : função partição canônica.

Através dessa definição da função partição canônica, a função distribuição de probabilidades torna-se:

$$P_N(E_i) = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Q_N} \quad (\text{A8})$$

A energia média do ensemble $\langle E \rangle$ em relação aos estados i , pode ser expressa como:

$$\langle E \rangle = \sum_i (P_N(E_i)) E_i = \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{Q_N} \quad (\text{A9})$$

Como Q_N é função somente de β e E_i , a equação anterior pode ser reformulada a partir do ensemble canônico com V e N fixos como:

$$\langle E \rangle = - \left(\frac{\partial (\ln \sum_i \exp(-\beta E_i))}{\partial \beta} \right)_{V,N} = - \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial \beta} \right)_{V,N} \quad (\text{A10})$$

Observa-se que inerentemente ao que foi descrito anteriormente, está a hipótese que as posições e momentos das N partículas podem ser especificados com certeza absoluta para definir-se o estado do sistema. Este tratamento assume um comportamento limite onde as leis da mecânica clássica podem ser aplicadas. A temperaturas suficientemente altas, a aproximação clássica pode ser usada em lugar de um tratamento quântico rigoroso, onde deve ser aplicado o princípio de incerteza de Heisenberg. Dessa forma, usando-se a aproximação clássica, é possível construir-se o equivalente clássico de $P_N(E_i)$ e Q_N em termos do espaço de fases contínuo e do hamiltoniano clássico H como:

$$P_N = P_N^c(r^N, p^N) = \frac{1}{Q_N^c(V, T)} \left[\frac{\exp[-\beta H(r^N, p^N)]}{h^{3N} N!} \right] \quad (\text{A11})$$

onde a função partição canônica clássica é expressa como uma integral:

$$Q_N = Q_N^c(V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int \exp[-\beta H(r^N, p^N)] dr^N dp^N \quad (\text{A12})$$

O fator $h^{3N} N!$ foi incluído para estimar-se o volume do espaço de fases de cada estado quântico e a indistinguibilidade das partículas ou moléculas.

Em mecânica clássica, uma propriedade dinâmica é função somente das variáveis do espaço de fases r^N , p^N e do tempo. A hipótese ergódica converte a média temporal para uma média do ensemble através de uma distribuição de probabilidades apropriada. Dessa forma, cada propriedade dinâmica tem um valor bem definido para um dado estado do sistema. No caso da pressão, ela pode ser representada por uma média do ensemble como:

$$\langle P \rangle = \sum_i (P_N(E_i)) P_i \quad (\text{A13})$$

onde:

P_i : valor instantâneo da pressão do sistema de N partículas em seus respectivos estados de energia E_i .

$\langle P \rangle$: pressão média do ensemble.

Considerando-se uma expansão ou compressão reversível e adiabática é possível desenvolver-se uma expressão para P_i em termos do trabalho $P_i dV$ como:

$$P_i = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N \quad (\text{A14})$$

Incorporando-se o conceito que a pressão média do ensemble $\langle P \rangle$ é equivalente à pressão observável macroscópica, obtém-se uma equação explícita para P :

$$P = \langle P \rangle = \frac{1}{Q_N} \sum_i - \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N \exp(-\beta E_i) \quad (\text{A15})$$

e expandindo-se $\ln Q_N$ a partir da definição da função partição canônica, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{\beta, N} = \frac{\beta}{Q_N} \sum_i - \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N \exp(-\beta E_i) \quad (\text{A16})$$

logo,

$$P = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{\beta, N} \quad (\text{A17})$$

a qual é uma equação de estado para a termodinâmica estatística.

Fatoração da Função Partição através da aproximação semi-clássica

Moléculas complexas (diatômicas, triatômicas, etc.) têm uma estrutura interna e graus de liberdade (rotacional, vibracional, eletrônico, etc.) que afetam a energia total e a função partição. Para resolver esses problemas, a função partição é decomposta em contribuições separadas, uma que envolve somente os graus de liberdade translacionais e rotacionais do centro de massa e outra que envolve os graus de liberdade internos (vibração). Logo, para a função partição canônica:

$$Q_N = Q_{\text{int}}(T, N, \text{estrutura}) Q_{\text{cm}}(T, V, N) \quad (\text{A18})$$

onde:

Q_{int} : função partição relativa aos movimentos internos da molécula.

Q_{cm} : função partição relativa ao movimento translacional do centro de massa do sistema.

Nota-se que somente Q_{cm} depende do volume ou da densidade do sistema. O fator Q_{int} depende dos movimentos internos, e assume-se como independente da densidade. Esta aproximação não é válida a densidades altas, como é o caso de líquidos e sólidos.

Na sequência, assume-se que Q_{cm} é clássica (esta aproximação é razoável para $T > 50$ K). Com estas aproximações e desprezando-se rotações, é possível desenvolver-se a função partição através da Equação (A-12) separando-se o hamiltoniano do centro de massa em dois componentes: um termo de energia cinética

$(\sum p_i^2 / 2m_i)$ e um termo de energia potencial $(\Phi(r^N))$, o que resulta:

$$Q_N = Q_{\text{int}}(T, N, \text{estrutura}) \left[\frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int \dots \int \exp \left[-\frac{\Phi(r^N)}{kT} \right] dr^N \right] \quad (\text{A19})$$

Nesta equação, o fator $1/\Lambda^{3N}$, inclui as três contribuições equivalentes à função partição translacional para cada dimensão e o termo $1/h^{3N}$. A integral 3- N dimensional é conhecida como integral configuracional Z^* , já que ela integra sobre o espaço de configurações:

$$Z^* = \int \dots \int \exp\left[-\frac{\phi(r^N)}{kT}\right] dr^N \quad (\text{A20})$$

Como toda dependência com a densidade de Q_N está contida em Z^* , a equação de estado para a pressão segue da Equação (A-17) como:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Z^*}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (\text{A21})$$

Portanto, o problema de obter-se uma equação de estado para um gás não ideal pode ser resolvido avaliando-se a integral configuracional Z^* , a qual depende explicitamente de caracterizar-se a energia potencial total Φ .

APÊNDICE B

Cadeia polimérica ideal ou gaussiana^[29]

Uma das idealizações mais simples de uma cadeia polimérica flexível consiste em substituí-la por um “random walk” numa rede periódica como já foi previamente demonstrado na Figura 14. Essa descrição consiste em uma sucessão de N passos, começando de uma extremidade até um ponto final arbitrário. Após cada passo, o seguinte pode prosseguir em direção a qualquer um dos sítios vizinhos mais próximos, e o peso estatístico para todas essas possibilidades é o mesmo. O comprimento de cada passo é representado por a e o número de vizinhos mais próximos é z .

No modelo o vetor r que mede a distância entre as extremidades é a soma dos N vetores relativos aos passos individuais:

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N = \sum_n \mathbf{a}_n \quad (\text{B1})$$

Na Equação (B1), cada um dos termos à direita da equação é um vetor de comprimento a com z orientações possíveis. Os diferentes vetores têm orientações completamente independentes e uma consequência desse fato é que a distância quadrática média entre as extremidades é linear em N :

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{nm} \langle \mathbf{a}_n \cdot \mathbf{a}_m \rangle = \sum_n \langle a_n^2 \rangle = Na^2 = R_0^2 \quad (\text{B2})$$

Nota-se que todos produtos escalares entre termos transversais se anulam. Qualitativamente, é dito que um “random walk” tem um comprimento $R_0 \approx N^{0.5}a$. Outra consequência da independência das orientações dos vetores é que, a função distribuição para r , a qual é definida pela Equação (B3), tem uma forma gaussiana, conforme o número de vetores a_n é grande ($N \gg 1$).

$$p(r) = \frac{\aleph_N(r)}{\sum_r \aleph_N(r)} \quad (\text{B3})$$

onde:

$\aleph_N(r)$: número de caminhos distintos indo de 0 a r em N passos.

No caso tridimensional, por exemplo, obtém-se:

$$p(x, y, z) = cte.N^{-0.5} \exp\left(\frac{-x^2}{2\langle x^2 \rangle}\right) N^{-0.5} \exp\left(\frac{-y^2}{2\langle y^2 \rangle}\right) N^{-0.5} \exp\left(\frac{-z^2}{2\langle z^2 \rangle}\right) \quad (\text{B4})$$

$$p(x, y, z) \cong N^{-1.5} \exp\left(\frac{-3r^2}{2Na^2}\right) \quad (\text{B5})$$

Nota-se que os fatores $N^{-0.5}$ surgem de condições de normalização.

A aproximação crucial envolvida nesta construção é o fato de levar-se em conta somente as interações entre cada unidade (n) e sua vizinha ($n+1$) [ou possivelmente entre (n) e ($n+1, n+2, n+p$) com p fixo e finito]. A cadeia pode ser definida por uma seqüência de vetores $b_1 + b_2 + \dots + b_N = r$, com cada um dos vetores b_i ligando dois monômeros consecutivos. No modelo até aqui desenvolvido estes vetores são agora correlacionados. Por exemplo, a média:

$$\langle b_n \cdot b_m \rangle = \gamma_{nm} \quad (\text{B6})$$

é não nula até mesmo para $m \neq n$. Entretanto, ela é uma função decrescente do intervalo $|m - n|$. Logo, as correlações são de alcance finito.

Colocando-se g vetores consecutivos b_i em uma subunidade, conforme representado na Figura B1 para $g = 3$. Dessa forma, a primeira subunidade é constituída pelos vetores b_1 , b_2 e b_3 . Caso g seja muito maior que a faixa de

correlações c_{mn} , os novos vetores c_i serão não correlacionados e o problema resume-se a N/g variáveis independentes $c_1, c_2, \dots$, levando novamente à estatística gaussiana, assumindo-se que N/g é grande; isto é conhecido como comportamento de cadeia ideal ou gaussiana. A distância quadrática média entre as extremidades é linear em N e é dada por:

$$\langle r^2 \rangle = \frac{N}{g} \langle c^2 \rangle = Na^2 \quad (\text{B7})$$

Observa-se que $a = (\langle c^2 \rangle / g)^{0.5}$ é agora um comprimento efetivo por monômero. Logo, qualquer que seja a estrutura microscópica da cadeia, caso se leve em conta somente as interações entre unidades vizinhas na sequência química, se N for grande o bastante, sempre se obtém uma cadeia ideal.



Figura B1- Cadeia gaussiana com $g = 3$ ^[29].

O ponto fraco nessa abordagem é o desprezo das interações entre os monômeros n e m com $|n - m|$ muito grande. A Figura B2 mostra uma interação que é omitida. Quando estas interações são incluídas, a cadeia não é gaussiana.

APÊNDICE C

Listagem do programa para determinação da pressão superficial pelo modelo de Shin et al.

Neste apêndice encontra-se a listagem do programa que foi feito para a determinação da pressão superficial usando-se o software Mathcad 2000. Por razões de espaço, a listagem aqui apresentada é para uma molécula anfifílica com 5 segmentos ($Z = 5$).

Modelo para monocamadas de Langmuir de substâncias anfifílicas

Definição dos parâmetros:

$$\Sigma_0 := 10$$

$$\alpha := -0.7$$

$$\varepsilon_1 := -0.10$$

$$Z := 5$$

Valor dado da Área:

$$\text{Area} := 34$$

Parte 1: Cálculo de L:

$$L := 3$$

$$\beta := \frac{1}{Z} \cdot \sum_{p=1}^Z \frac{\ln(p)}{p}$$

Given

$$L - \frac{1}{1 - e^{\ln\left(1 - \frac{L \cdot \Sigma_0}{\text{Area}}\right) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha \cdot \left(1 - 2 \cdot \frac{L \cdot \Sigma_0}{\text{Area}}\right) - \beta}} + \frac{Z \cdot \left[e^{\ln\left(1 - \frac{L \cdot \Sigma_0}{\text{Area}}\right) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha \cdot \left(1 - 2 \cdot \frac{L \cdot \Sigma_0}{\text{Area}}\right) - \beta} \right]^Z}{1 - \left[e^{\ln\left(1 - \frac{L \cdot \Sigma_0}{\text{Area}}\right) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha \cdot \left(1 - 2 \cdot \frac{L \cdot \Sigma_0}{\text{Area}}\right) - \beta} \right]^Z} = 0$$

$$G := \text{Minerr}(L)$$

Parte 2: Cálculo dos valores dos $\phi_0(p)$ para o valor encontrado de L:

$$fl(p) := \left[e^{\ln\left(1 - \frac{G \cdot \Sigma_0}{Area}\right) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha \cdot \left(1 - 2 \frac{G \cdot \Sigma_0}{Area}\right) - \beta} \right]^p$$

$$S := \sum_{p=1}^Z \left[e^{\ln\left(1 - \frac{G \cdot \Sigma_0}{Area}\right) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha \cdot \left(1 - 2 \frac{G \cdot \Sigma_0}{Area}\right) - \beta} \right]^p$$

$$\phi_0(p) := \frac{p \cdot \Sigma_0 \cdot fl(p)}{S \cdot Area}$$

Parte 3: Atribuição dos valores iniciais aos ϕ :

$$\varepsilon_{MF} := -1.0$$

$$\varepsilon(p, q) := \frac{4 \cdot \varepsilon_{MF} \cdot (Z - p) \cdot (Z - q)}{p \cdot q \cdot (Z - 1)^2}$$

$$\begin{aligned} \phi_1 &:= \phi_0(1) & \phi_3 &:= \phi_0(3) & \phi_5 &:= \phi_0(5) \\ \phi_2 &:= \phi_0(2) & \phi_4 &:= \phi_0(4) \end{aligned}$$

Parte 4: Simplificações úteis:

$$\phi := \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5$$

$$\delta_1 := \varepsilon(1, 1) \cdot \phi_1 + \varepsilon(1, 2) \cdot \phi_2 + \varepsilon(1, 3) \cdot \phi_3 + \varepsilon(1, 4) \cdot \phi_4 + \varepsilon(1, 5) \cdot \phi_5$$

$$\delta_2 := \varepsilon(2, 1) \cdot \phi_1 + \varepsilon(2, 2) \cdot \phi_2 + \varepsilon(2, 3) \cdot \phi_3 + \varepsilon(2, 4) \cdot \phi_4 + \varepsilon(2, 5) \cdot \phi_5$$

$$\delta_3 := \varepsilon(3, 1) \cdot \phi_1 + \varepsilon(3, 2) \cdot \phi_2 + \varepsilon(3, 3) \cdot \phi_3 + \varepsilon(3, 4) \cdot \phi_4 + \varepsilon(3, 5) \cdot \phi_5$$

$$\delta_4 := \varepsilon(4, 1) \cdot \phi_1 + \varepsilon(4, 2) \cdot \phi_2 + \varepsilon(4, 3) \cdot \phi_3 + \varepsilon(4, 4) \cdot \phi_4 + \varepsilon(4, 5) \cdot \phi_5$$

$$\delta_5 := \varepsilon(5, 1) \cdot \phi_1 + \varepsilon(5, 2) \cdot \phi_2 + \varepsilon(5, 3) \cdot \phi_3 + \varepsilon(5, 4) \cdot \phi_4 + \varepsilon(5, 5) \cdot \phi_5$$

$$\zeta(p) := \varepsilon(p, 1) \cdot \phi_1 + \varepsilon(p, 2) \cdot \phi_2 + \varepsilon(p, 3) \cdot \phi_3 + \varepsilon(p, 4) \cdot \phi_4 + \varepsilon(p, 5) \cdot \phi_5$$

$$\Xi := \sum_{p=1}^Z e^{p \left[\ln(1 - \phi) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha \cdot (1 - 2\phi) - \zeta(p) - \frac{\ln(p)}{p} \right]}$$

Parte 5- Resolução do Sistema de Equações:

Given

$$\frac{\phi_1}{1} = \frac{\Sigma_0 \cdot e^{1 \left[\ln(1-\phi) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha (1-2\phi) - \delta_1 \frac{\ln(1)}{1} \right]}}{\Xi \cdot \text{Area}}$$

$$\frac{\phi_2}{2} = \frac{\Sigma_0 \cdot e^{2 \left[\ln(1-\phi) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha (1-2\phi) - \delta_2 \frac{\ln(2)}{2} \right]}}{\Xi \cdot \text{Area}}$$

$$\frac{\phi_3}{3} = \frac{\Sigma_0 \cdot e^{3 \left[\ln(1-\phi) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha (1-2\phi) - \delta_3 \frac{\ln(3)}{3} \right]}}{\Xi \cdot \text{Area}}$$

$$\frac{\phi_4}{4} = \frac{\Sigma_0 \cdot e^{4 \left[\ln(1-\phi) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha (1-2\phi) - \delta_4 \frac{\ln(4)}{4} \right]}}{\Xi \cdot \text{Area}}$$

$$\frac{\phi_5}{5} = \frac{\Sigma_0 \cdot e^{5 \left[\ln(1-\phi) + 1 - \varepsilon_1 - \alpha (1-2\phi) - \delta_5 \frac{\ln(5)}{5} \right]}}{\Xi \cdot \text{Area}}$$

$$\begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \lambda_4 \\ \lambda_5 \end{pmatrix} := \text{Minerr}(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4, \phi_5)$$

Parte 6- Apresentação das Soluções do Sistema:

$$\lambda_1 = 0.179$$

$$\lambda_2 = 0.125$$

$$\lambda_3 = 0.087$$

$$\lambda_4 = 0.061$$

$$\lambda_5 = 0.043$$

Parte 7- Definições Finais:

$$\eta_1 := \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4 + \lambda_5$$

$$\eta_2 := \frac{\lambda_1}{1} + \frac{\lambda_2}{2} + \frac{\lambda_3}{3} + \frac{\lambda_4}{4} + \frac{\lambda_5}{5}$$

$$\mu_1 := \varepsilon(1,1) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_1 + \varepsilon(1,2) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2 + \varepsilon(1,3) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_3 + \varepsilon(1,4) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_4 + \varepsilon(1,5) \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_5$$

$$\mu_2 := \varepsilon(2,1) \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_1 + \varepsilon(2,2) \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_2 + \varepsilon(2,3) \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_3 + \varepsilon(2,4) \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_4 + \varepsilon(2,5) \cdot \lambda_2 \cdot \lambda_5$$

$$\mu_3 := \varepsilon(3,1) \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_1 + \varepsilon(3,2) \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_2 + \varepsilon(3,3) \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_3 + \varepsilon(3,4) \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_4 + \varepsilon(3,5) \cdot \lambda_3 \cdot \lambda_5$$

$$\mu_4 := \varepsilon(4,1) \cdot \lambda_4 \cdot \lambda_1 + \varepsilon(4,2) \cdot \lambda_4 \cdot \lambda_2 + \varepsilon(4,3) \cdot \lambda_4 \cdot \lambda_3 + \varepsilon(4,4) \cdot \lambda_4 \cdot \lambda_4 + \varepsilon(4,5) \cdot \lambda_4 \cdot \lambda_5$$

$$\mu_5 := \varepsilon(5,1) \cdot \lambda_5 \cdot \lambda_1 + \varepsilon(5,2) \cdot \lambda_5 \cdot \lambda_2 + \varepsilon(5,3) \cdot \lambda_5 \cdot \lambda_3 + \varepsilon(5,4) \cdot \lambda_5 \cdot \lambda_4 + \varepsilon(5,5) \cdot \lambda_5 \cdot \lambda_5$$

$$\mu := \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4 + \mu_5$$

Parte 8- Determinação da pressão superficial para a área dada:

$$k_B := 1.38$$

$$T := 300$$

$$\pi := \frac{k_B \cdot T}{\Sigma_0} \cdot \left(-\ln(1 - \eta_1) - \eta_1 + \eta_2 - \alpha \cdot \eta_1^2 + 0.5\mu \right)$$

$$\pi = 22.123$$